MANUALUL INGINERULUI CHIMIST

IV

EDITURA TEHNICĂ

Scanned with OKEN Scanner

MANUALUL INGINERULUI CHIMIST

IV

PROCESE ŞI APARATE DIN TEHNOLOGIA CHIMICĂ

Scanned with OKEN Scanner

EDITURA TEHNICĂ
1954

COLECTIVUL DE ELABORARE

XXII. PROCESE BAZATE PE DIFUZIUNE
Ing. E. RUCKENSTEIN

XXIII. ABSORBȚIA
Ing. M. ESAIAN

XXIV. EXTRACȚIA LICHID-LICHID
Prof. Dr. Ing. EM. BRATU

XXV. DISTILARE ȘI RECTIFICARE
Ing. I. RĂȘENESCU
Conf. Ing. AL. HUCH

XXVI. USCAREA
Ing. C. SITARU
Ing. EM. DUMITRESCU

XXVII. FLUIDIZAREA
Prof. Dr. Ing. GH. SUCIU

XXVIII. ADSORBȚIA
Prof. Dr. Ing. EM. BRATU

XXIX. FRIGOTEHNICA
Ing. E. SCHLEIER

XXX. TEHNICA VIDULUI ÎNALT
Conf. Ing. AL. HUCH

XXXI. TEHNICA PRESIUNILOR ÎNALTE
Conf. Ing. AL. HUCH

XXXII. CATALIZA
Conf. Ing. D. SĂNDULESCU
Conf. Ing. AL. HUCH

XXXIII. APARATE DE MĂSURĂ ȘI CONTROL
Ing. I. GRIGORIU

XXXIV. COROZIUNEA ÎN INDUSTRIA CHIMICĂ
Prof. Dr. Ing. EM. BRATU

XXXV. CUPTOARE INDUSTRIALE
Ing. C. SITARU

Coordonator principal: Prof. Dr. Ing. EM. BRATU
Coordonator: Ing. EDITH BERAL

Scanned with OKEN Scanner

PARTEA II (Vol. III și IV)

PROCESE ȘI APARATE DIN TEHNOLOGIA CHIMICĂ

COLECTIVUL DE ELABORARE

Prof. Dr. Ing. EM. BRATU; Ing. EM. DUMITRESCU; Ing. M. ESAIAN; Ing. I. GRIGORIU; Conf. Ing. AL. HUCH; Ing. GH. ILIESCU; Ing. M. MEISEL; Ing. M. NĂSTASE; Ing. O. POPESCU; Ing. I. RĂȘENESCU; Ing. M. RÂȘCĂ; Ing. E. RUCKENSTEIN; Conf. Ing. D. SĂNDULESCU; Ing. M SĂVULESCU; Ing. C. SITARU; Prof. Dr. Ing. GH. SUCIU; Ing. E. SCHLEIER.

Scanned with OKEN Scanner

TABLA DE MATERII

XXII. Procese bazate pe difuziune 897
Transportul de materie într'o singură fază 897
Transportul de materie dintr'o fază în alta 903
Difuziune însoţită de reacţie chimică 905
Ecuaţiile de transport 912
Coloane cu umplutură 920
Transportul de materie în vid înaintat 931
Calculul coeficienţilor de difuziune 934

XXIII. Absorbţia gazelor 936
Echilibrul de absorbţie 937
Cinetica proceselor de absorbţie 943
Calculul coloanelor de absorbţie cu umplutură 950
Aparatura industrială pentru procese de absorbţie 957

XXIV. Extracţia lichid-lichid . . 958
Aplicaţii 959
Echilibrul între fazele sistemelor ternare 960
Procedee generale de extracţie 967
Aparate de extracţie 991

XXV. Distilare şi rectificare . . . 993
Generalităţi 993
Procesul rectificării 1003
Aparatura instalaţiilor de distilare şi rectificare 1064
Distilarea fracţionată în laborator 1081

XXVI. Uscarea 1090
Generalităţi 1090
Statica uscării 1092
Dinamica uscării 1107
Instalaţii de uscare 1118
Uscarea gazelor 1143

XXVII. Fluidizarea 1145

XXVIII. Adsorbţia 1151
Aplicaţii tehnice 1154

XXIX. Frigotehnica 1161
Cicluri frigorifere 1161
Maşini şi aparate simple de răcire 1179
Proiectarea 1191
Aplicaţiile frigului industrial . 1195
Instrucţiuni generale 1202

XXX. Tehnica vidului 1205
Generalităţi 1205
Aparate principale necesare producţiei vidului 1207
Instalaţii auxiliare 1218
Materii auxiliare pentru instalaţiile de vid 1222
Calculul instalaţiilor de vid . . 1226

XXXI. Tehnica presiunilor înalte 1235
Noţiuni introductive 1235
Calculul aparaturii 1237
Aparatura auxiliară 1264
Tehnica securităţii la aparate 1277

XXXII. Cataliza 1278
Cinetica de reacţie 1278
Teoria vitezei de reacţie . . 1307
Cataliza şi catalizatori 1327
Dimensionarea reactorilor . . 1359

XXXIII. Aparate de măsură şi control 1374
Generalităţi 1374
Aparate pentru măsurarea presiunii 1377
Măsurătoare de nivel 1385
Cătrănirea 1388
Măsurarea debitelor 1391
Măsurarea temperaturilor . . 1403

Scanned with OKEN Scanner

Aparate pentru analiza gazelor 1412
Măsurări speciale 1418
Regulatoare automate 1427
Exemple de alegere a aparatelor de măsură şi control . . . 1446

XXXIV. Coroziunea în industria chimică 1449

Coroziunea chimică 1450
Coroziunea electrochimică . . 1451
Coroziunea atmosferică . . . 1459
Protecţia contra coroziunii . . 1462
Inhibitori şi pasivatori 1467
Condiţionarea mediului coroziv 1469
Cercetarea experimentală a coroziunii 1472
Materiale pentru construcţia aparatelor 1477

XXXV. Cuptoare industriale . . 1504
Generalităţi 1504
Bilanţul termic al cuptoarelor 1510
Tipuri de cuptoare 1516
Materiale pentru construcţia cuptoarelor 1562

Bibliografia 1564

Index alfabetic 1569

Scanned with OKEN Scanner

XXII. PROCESE BAZATE PE DIFUZIUNE

In această secțiune sunt analizate operațiile tehnice pentru care difuziunea constitue efectul fizic dominant și determină, în consecință, elementele geometrice (constructive) ale aparaturii. Formulele finale vor stabili dependența dintre elementele geometrice ale aparaturii și separarea efectuată prin difuziune.

TRANSPORTUL DE MATERIE INTR'O SINGURĂ FAZĂ

1. Difuziunea tinde să uniformizeze concentrațiile. Ea este moleculară, când se datorește agitației moleculare și turbulentă, când se datorește stării de turbulență a fluidului.

Numărul de moli transportați prin difuziune moleculară pe unitatea de suprafață, în unitatea de timp, N_m, este proporțional cu gradientul concentrației C, factorul de proporționalitate D fiind coeficientul de difuziune.

$$N_m = - D \frac{dC}{dz}. \tag{1}$$

In cele ce urmează se presupune că D este independent de concentrații, fapt confirmat de experiență cel puțin pentru amestecuri binare de gaze.

Prin analogie, numărul de moli transportați prin difuziune turbulentă pe unitatea de suprafață și de timp, N_t, poate fi considerat egal cu produsul a doi factori: 1) difuzivitatea aparentă de turbulență ε, independentă de concentrații, și 2) gradientul concentrației:

$$N_t = - \varepsilon \frac{dC}{dz}. \tag{2}$$

Această din urmă relație poate fi stabilită pe o cale mai puțin empirică, care va fi discutată la p. 915.

Se știe că D, coeficientul de difuziune moleculară, depinde de elemente geometrice la scară moleculară (drumul liber mijlociu al moleculelor). Este natural, deci, ca difuzivitatea aparentă de turbulență să depindă de elemente geometrice la scara turbulenței.

Transportul total, N, (care deocamdată este considerat constant) este dat de expresia:

$$N = N_m + N_t = - (D + \varepsilon) \frac{dC}{dz}. \tag{3}$$

Această expresie dă dependența locală a lui N de câmpul de concentrații. Dependența globală (adică dependența transportului total de concentrațiile C_1 și C_2 la cele două fețe ale stratului prin care are loc difuziunea), se obține prin integrare

$$N \int_1^2 \frac{dz}{D + \varepsilon} = C_1 - C_2. \tag{3 a}$$

Din ecuația din urmă se trage concluzia că se pot stabili relații care să exprime corect, din punct de vedere formal, dependența transportului N de concentrațiile dela cele două fețe ale stratului prin care are loc difuziunea, fără a ține seamă de difuzivitatea aparentă de turbulență ε, care modifică numai valoarea integralei $\int_1^2 \frac{dz}{D+\varepsilon}$.

Rezultatul acestei observații este faptul că în unele dintre calculele care urmează, nu va fi utilizată această difuzivitate aparentă de turbulență.

2. Difuziunea într'o singură fază. Fie două faze în contact. Suprafața care separă cele două faze (interfața) se poate comporta în două moduri: ca o membrană permeabilă, permițând componenților trecerea prin interfață, sau ca o membrană semipermeabilă, permițând trecerea numai a unora dintre componenți. După comportarea interfeței, operațiile de separare pot fi: distilarea și extracția (membrană permeabilă), absorbția, desorbția, umidificarea, extracția și condensarea dintr'un gaz inert (membrană semipermeabilă). Extracția face parte din ambele categorii, deoarece ea este uneori analoagă distilării, iar alteori este analoagă absorbției.

O interfață semipermeabilă nu permite trecerea cel puțin a unuia dintre componenți. Deoarece presiunea întregului sistem este constantă, acest component nu se poate acumula la interfață, luând naștere astfel un curent de convecție. Notând cu u viteza curentului de convecție, debitul volumetric specific (pe unitatea de suprafață) al vitezei convective este egal tot cu u. Volumul u, transportat în unitatea de timp, conține C_A moli de component A pe unitatea de volum. Prin urmare, uC_A reprezintă numărul de moli transportați de curentul de convecție pe unitatea de suprafață, în unitatea de timp.

Se va analiza aici numai cazul în care numărul componenților în fiecare fază este egal cu doi.

Numărul de moli care străbat unitatea de suprafață în punctele de coordonată z este dat de expresia:

$$N_A = uC_A - D\frac{dC_A}{dz}. \tag{4}$$

Acumularea componentului B nefiind posibilă, interfața fiind impermeabilă pentru B, transportul său prin convecție este egal cu transportul prin difuziune moleculară, adică:

$$0 = uC_A - D\frac{dC_B}{dz}. \tag{5}$$

Se consideră că, la presiune și la temperatură constantă, concentrația totală C_0 este constantă (pentru lichide, aproximația care se face când se admite că $C_A + C_B = \text{const.}$, este mult mai mare decât la vapori). Pentru vapori, utilizând într'o primă aproximație legea gazelor perfecte, rezultă:

$$p_A = C_A RT;\ p_B = C_B RT;\ p = p_A + p_B = C_0 RT. \tag{6}$$

Din ecuația (6) rezultă că, pentru p și T constante, C_0 este constant.

Din ecuațiile (4) și (5), prin adunare, se obține:

$$N_A = u(C_A + C_B) = uC_0, \tag{7}$$

$$\frac{d(C_A+C_B)}{dz} = \frac{dC_0}{dz}, \text{ fiind nul.}$$

Inlocuind în relaţia (4), rezultă :

$$N_A\left(1-\frac{C_A}{C_0}\right)=-D\frac{dC_A}{dz}, \tag{8}$$

şi, prin integrare,

$$N_A=\frac{D}{z_0}C_0\ln\frac{C_0-C_{A,2}}{C_0-C_{A,1}}=\frac{D}{z_0}C_0\ln\frac{C_{B,2}}{C_{B,1}}=\frac{D}{z_0}C_0\frac{\ln\frac{C_{B,2}}{C_{B,1}}}{C_{B,2}-C_{B,1}}(C_{B,2}-C_{B,1})=$$

$$=\frac{D}{z_0}C_0\frac{1}{C_{B,m}}(C_{A,1}-C_{A,2}), \tag{9}$$

z_0 fiind grosimea stratului prin care are loc difuziunea, $C_{A,2}$ şi $C_{A,1}$ — concentraţiile componentului A la cele două feţe ale stratului şi

$$C_{B,m}=\frac{C_{B,2}-C_{B,1}}{\ln\frac{C_{B,2}}{C_{B,1}}}=\frac{C_{A,1}-C_{A,2}}{\ln\frac{C_0-C_{A,2}}{C_0-C_{A,1}}}.$$

Pentru vapori şi gaze, aplicând legea gazelor perfecte, ecuaţia (9) devine :

$$N_A=\frac{D}{z_0}\frac{1}{p_{B,m}}\frac{p}{RT}(p_{A,1}-p_{A,2}), \tag{10}$$

unde

$$p_{B,m}=\frac{p_{A,1}-p_{A,2}}{\ln\frac{p-p_{A,2}}{p-p_{A,1}}}.$$

Ecuaţia (10) se deosebeşte de ecuaţia corespunzătoare transportului de materie exclusiv prin difuziune moleculară, prin factorul $p/p_{B,m}$, factor care este mai mare decât 1 şi care apare datorită efectului de convecţie [1]).

---

[1]) Inegalitatea $p/p_{B,m}>1$ poate fi demonstrată în modul următor : dacă se notează $p_{A,1}/p=y_1$ şi $p_{A,2}/p=y_2$, rezultă :

$$\frac{p}{p_{B,m}}=\frac{\ln\frac{1-y_2}{1-y_1}}{(1-y_2)-(1-y_1)},$$

unde $y_2<1$ şi $y_1<1$; notând $1-y_1$ cu Y_1, $1-Y_2$ cu y_2 şi aplicând teorema mediei, rezultă : $\ln Y_2-\ln Y_1=(Y_2-Y_1)(\ln Y)'_{Y_3}$, $(\ln Y)'$ fiind derivata lui $\ln Y$ şi Y_3 fiind cuprins între Y_2 şi Y_1. Cum $Y_3<1$,

$$\frac{p}{p_{B,m}}=\frac{\ln Y_2-\ln Y_1}{Y_2-Y_1}>1.$$

Exemplu. Să se calculeze cantitatea de amoniac gazos care difuzează, în regim staționar, printr'un strat de aer cu grosimea de 1 mm. La una dintre fețele stratului este menținută concentrația de 75% (volume) NH_3, la cealaltă față, concentrația de 0% NH_3. Temperatura este de 20°C; presiunea, 1 Atm, iar coeficientul de difuziune $D = 0{,}18$ cm²/s.

Se obține:

$$p_{A,1} = 0{,}75 \text{ Atm}; \quad p_{B,1} = 0{,}25 \text{ Atm}; \quad p_{A,2} = 0 \text{ Atm}; \quad p_{B,2} = 1 \text{ Atm},$$

$$p_{B,m} = \frac{0{,}75}{2{,}303 \lg \frac{1}{0{,}25}} = \frac{0{,}75}{1{,}382} = 0{,}54,$$

$$N_A = \frac{Dp}{RTz_0} \cdot \frac{p_{A,1} - p_{A,2}}{p_{B,m}} = \frac{0{,}18 \cdot 0{,}75}{82{,}07 \cdot 293 \cdot 0{,}1} \approx 10^{-4} \frac{\text{moli}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s}}.$$

Transportul de materie este mărit de interfața semipermeabilă cu:

$$100\left(\frac{p}{p_{B,m}} - 1\right) = 85\%.$$

O interfață permeabilă este străbătută de cei doi componenți ai amestecului. Se notează cu N_A transportul de materie pentru componentul A, și cu N_B, transportul de materie pentru componentul B:

$$N_A = uC_A - D\frac{dC_A}{dz}, \tag{11}$$

și

$$N_B = uC_B - D\frac{dC_B}{dz}. \tag{12}$$

Transportul celor doi componenți fiind antiparalel, semnele mărimilor N_A și N_B vor fi diferite.

Pentru stabilirea dependenței globale a lui N_A sau a lui N_B este necesară, pe lângă ecuațiile (11) și (12), o relație suplimentară.

Se presupune că N_A și N_B satisfac ecuația de conservare

$$l_A N_A + l_B N_B = 0. \tag{13}$$

In cazul particular al distilării, l_A și l_B capătă o semnificație fizică, ele putând fi aproximate prin căldurile molare de vaporizare ale celor doi componenți. In adevăr, se poate presupune că în acest din urmă caz, cantitatea de căldură cedată prin condensarea transportului N_B este folosită pentru vaporizarea transportului N_A.

Relația (13) duce la

$$N_B = -fN_A, \tag{14}$$

unde $f = l_A/l_B$.

Din ecuaţiile (11) şi (12) rezultă :

$$N_A + N_B = u\,(C_A + C_B) = uC^*$$

şi, ţinând seamă de relaţia (14),

$$u = \frac{N_A}{C_0}\,(1 - f). \tag{15}$$

Inlocuind în ecuaţia (11), se obţine :

$$N_A\left[1 - \frac{C_A}{C_0}\,(1 - f)\right] = -\,D\,\frac{\mathrm{d}C_A}{\mathrm{d}z}, \tag{16}$$

de unde, prin integrare,

$$N_A = \frac{D}{z_0}\,\frac{C_0}{1-f}\,\ln\frac{1 - \dfrac{C_{A,2}}{C_0}\,(1-f)}{1 - \dfrac{C_{A,1}}{C_0}\,(1-f)} = \frac{D}{z_0}\,C_0'\,\ln\frac{C_0' - C_{A,2}}{C_0' - C_{A,1}} =$$

$$= \frac{D}{z_0}\,\frac{C_0'}{C_{B,m}'}\,(C_{A,1} - C_{A,2}), \tag{17}$$

unde :

$$C_0' = \frac{C_0}{1-f} \text{ şi } C_{B,m}' = \frac{C_{A,1} - C_{A,2}}{\ln\dfrac{C_0' - C_{A,2}}{C_0' - C_{A,1}}}.$$

Utilizând ecuaţia de stare a gazelor perfecte, ecuaţia (17) devine :

$$N_A = \frac{D}{z_0}\,\frac{p}{RT}\,\frac{1}{1-f}\,\ln\frac{\dfrac{p}{1-f} - p_{A,2}}{\dfrac{p}{1-f} - p_{A,1}} = \frac{D}{z_0}\,\frac{p'}{RT}\,\ln\frac{p' - p_{A,2}}{p' - p_{A,1}} =$$

$$= \frac{D}{z_0}\,\frac{1}{RT}\,\frac{p'}{p_{B,m}'}\,(p_{A,1} - p_{A,2}), \tag{18}$$

unde

$$p' = \frac{p}{1-f} \text{ şi } p_{B,m}' = \frac{p_{A,1} - p_{A,2}}{\ln\dfrac{p' - p_{A,2}}{p' - p_{A,1}}}.$$

Pentru $f = 1$, $N_A + N_B = 0$,

$$\frac{C_0'}{C_{B,m}'} \to 1 \quad \text{şi} \quad N_A = \frac{D}{z_0}(C_{A,1} - C_{A,2}). \tag{19}$$

Pentru vapori,

$$N_A = \frac{D}{z_0}\frac{1}{RT}(p_{A,1} - p_{A,2}).$$

In cazul din urmă, transportul molar N_A fiind egal cu transportul $-N_B$, viteza curentului de convecție este nulă. Transportul de materie se datorește exclusiv difuziunii. Condițiile de egal transport antiparalel sunt aproximativ îndeplinite în cazul distilării, atunci când $l_A \approx l_B$.

Exemplu. Să se aprecieze efectul lui f asupra lui N_A. La una dintre fețele stratului, concentrația este de 30% (volume); la cealaltă față, concentrația este nulă. f influențează pe N_A prin intermediul factorului $p'/p'_{B,m}$. Se va calcula, deci, acest factor, pentru câteva valori date lui f.

f	0	0,5	1	2	∞
p'	1	2	∞	-1	0
$\frac{p'}{p'_{B,m}}$ . . .	1,190	1,075	1,000	0,870	0,000

In concluzie, din acest capitol rezultă că legea de transport de materie într'o singură fază este de forma:

$$N_A = \frac{D}{z_0}\frac{C'_0}{C'_{B,m}}(C_{A,1} - C_{A,2}).$$

$C'_0/C'_{B,m}$ depinde, prin intermediul lui f, de natura interfeței:

pentru $f = 0$,

$$\frac{C'_0}{C'_{B,m}} = \frac{C_0}{C_{B,m}} \text{ și } N_A = \frac{D}{z_0}\frac{C_0}{C_{B,m}}(C_{A,1} - C_{A,2}); \quad (9)$$

pentru $f \to 1$,

$$\frac{C'_0}{C'_{B,m}} \to 1 \text{ și } N_A = \frac{D}{z_0}(C_{A,1} - C_{A,2}); \quad (19)$$

pentru $f \to \infty$,

$$\frac{C'_0}{C'_{B,m}} \to 0 \text{ și } N_A = 0.$$

Pentru $f = 0$, interfața este semipermeabilă și nu permite trecerea componentului B; pentru $f = \infty$, interfața este deasemenea semipermeabilă și nu permite trecerea componentului A.

Formulele (9) și (19) au o deosebită importanță practică, ele putând fi utilizate, prima în absorbție, și a doua, în distilare, după cum se va vedea în capitolul „Coloane cu umplutură".

Formulele (9) și (19) au fost stabilite, generalizând o metodă inițiată de Nusselt [1]). Uneori, în literatura tehnică"), se preferă o altă metodă de calcul, care prezintă avantajul de a putea fi extinsă la amestecuri multicomponente.

[1]) Nusselt W. Z., angew. Math. Mech. 10, 105 (1930).

[2]) Sherwood T. K., Absorption and Extraction, Mc Graw-Hill Book Co. N. Y., Londra, 1937.

TRANSPORTUL DE MATERIE DINTR'O FAZĂ IN ALTA

Ca și în primul capitol, se consideră o singură variabilă geometrică z, perpendiculară pe interfața care separă cele două faze. Se presupune că dependența concentrațiilor de z este limitată la două filme din vecinătatea interfeței. Pentru ca acest model să fie verosimil se poate considera că în fiecare fază există un agitator. Semnificația fizică a acestui model va fi înțeleasă mai departe (v. Ecuațiile de transport).

Fie o fază gazoasă în contact cu o fază lichidă, și fie z_0 și z'_0 grosimile celor două filme, de o parte și de alta ale interfeței. Pentru fiecare dintre cele două faze, pot fi utilizate rezultatele obținute în capitolul precedent, după care transportul N_A este dat de expresiile :

$$N_A = \frac{D_V}{z_0}\,\frac{1}{RT}\,\frac{p'}{p_{B,m}}\,(p_A - p_{A,i}) = k_V\,(p_A - p_{A,i}) = k_V p (y_A - y_{A,i}) \qquad (20)$$

și

$$N_A = \frac{D_L}{z'_0}\,\frac{C'_0}{C'_{B,m}}\,(C_{A,i} - C_A) = k_L\,(C_{A,i} - C_A) = k_L\,C_{0,m}\,(x_{A,i} - x_A), \qquad (21)$$

în care :

p_A este presiunea parțială în faza vapori ;
C_A — concentrația componentului A în faza lichidă ;
$C_{0,m}$ — concentrația totală medie în lichid ;
y și x — fracțiile molare în vapori și lichid.

Mărimilor dela interfață li se atribue indicele i.

Formulele (20) și (21) introduc cei doi coeficienți de transport : coeficientul de transport în faza gazoasă (sau de vapori), k_V, și coeficientul de transport în faza lichidă, k_L.

Cu ajutorul formulei lui Henry, în locul concentrațiilor C_A și $C_{A,i}$ pot fi introduse presiunile fictive p^*_A și $p^*_{A,i}$

$$C_A = H p^*_A \quad \text{și} \quad C_{A,i} = H p^*_{A,i}. \qquad (22)$$

Din relațiile (20), (21) și (22) rezultă :

$$N_A = \frac{p_A - p_{A,i}}{\frac{1}{k_V}} = \frac{C_{A,i} - C_A}{\frac{1}{k_L}} = \frac{p^*_{A,i} - p^*_A}{\frac{1}{Hk_L}} =$$

$$\frac{p_A - p^*_A}{\frac{1}{k_V} + \frac{1}{Hk_L}}\left(1 - \frac{p_{A,i} - p^*_{A,i}}{p_A - p^*_A}\right) = E\,\frac{p_A - p^*_A}{\frac{1}{k_V} + \frac{1}{Hk_L}}. \qquad (23)$$

Factorul E va fi calculat cu ajutorul teoriei cinetice a gazelor.

Scanned with OKEN Scanner

Din teoria cinetică elementară a gazelor se știe că numărul de moli care lovesc unitatea de suprafață, în unitatea de timp, este dat de relația:

$$\mu_A = \frac{p_{A,i}}{\sqrt{2\pi M_A RT}},$$

în care:

M_A este greutatea moleculară a componentului A;
R — constanta gazelor;
T — temperatura absolută.

Numărul de moli care se condensează este egal cu o fracțiune α din μ_A. Deasemenea, pentru viteza de vaporizare,

$$\beta\mu'_A = \beta \frac{p^*_{A,i}}{\sqrt{2\pi M_A RT}}.$$

Viteza de transport prin interfață este egală cu diferența dintre viteza de condensare și cea de vaporizare. Deci

$$N_A = \frac{\alpha p_{A,i} - \beta p^*_{A,i}}{\sqrt{2\pi M_A RT}}.$$

Cum, la echilibru termodinamic, $N_A = 0$ și $p_{A,i} = p^*_{A,i}$, rezultă că cei doi coeficienți subunitari, α și β, sunt egali.

Prin urmare:

$$N_A = \alpha \frac{p_{A,i} - p^*_{A,i}}{\sqrt{2\pi M_A RT}},$$

și, în fine,

$$N_A = \frac{p_A - p_{A,i}}{\frac{1}{k_V}} = \frac{\frac{p_{A,i} - p^*_{A,i}}{\sqrt{2\pi M_A RT}}}{\alpha} = \frac{p^*_{A,i} - p^*_A}{\frac{1}{Hk_L}} =$$

$$= \frac{p_A - p^*_A}{\frac{1}{k_V} + \frac{1}{Hk_L} + \frac{\sqrt{2\pi M_A RT}}{\alpha}}. \qquad (24)$$

Comparând relația (24) cu (23) se obține, pentru E, expresia:

$$E = \frac{1}{1 + \frac{1}{\alpha} \frac{\sqrt{2\pi M_A RT}}{\frac{1}{k_V} + \frac{1}{Hk_L}}}.$$

Insă, în condițiile obișnuite, se poate aprecia ușor că:

$$\frac{1}{\alpha}\sqrt{2\pi M_A RT} \ll \frac{1}{k_V}, \qquad (24\ a)$$

și, deci, $E \approx 1$.

Cu alte cuvinte, se obține o bună aproximație, dacă se presupune că cele două faze sunt în echilibru termodinamic la interfață.

In calcule, uneori este mai comod să se lucreze cu coeficienții totali de transport K_V și K_L definiți prin :

$$\frac{1}{K_V} = \frac{1}{k_V} + \frac{1}{Hk_L} \quad \text{și} \quad \frac{1}{K_L} = \frac{H}{k_V} + \frac{1}{k_L}. \tag{25}$$

Cu ajutorul coeficienților totali de transport, N_A poate fi pus sub forma :

$$N_A = K_V (p_A - p_A^*) = K_L (C_A^* - C_A). \tag{26}$$

Pentru gazele greu solubile, constantele de solubilitate fiind mici, $K_L \approx k_L$. Pentru gazele ușor solubile, H fiind mare, $K_V \approx k_V$. In primul caz, rezistența filmului lichid este determinantă pentru viteza transportului de materie, și, în al doilea caz, rezistența filmului gazos este determinantă pentru viteza transportului de materie.

DIFUZIUNE INSOȚITĂ DE REACȚIE CHIMICĂ

In acest capitol se va analiza cazul în care în filmul lichid difuziunea moleculară este însoțită de o reacție chimică practic ireversibilă. Constantele fizice de care depinde procesul sunt : k—constanta de viteză a reacției ; D_1 — coeficientul de difuziune a componentului absorbit, și D_2 — coeficientul de difuziune a componentului activ din absorbant (numărul componenților în absorbant fiind egal cel puțin cu trei, nu se poate presupune că $D_1 = D_2$). Succesiunea constantelor fizice, după ordinul lor de mărime, constitue un criteriu aproximativ pentru alegerea unei anumite scheme. In cazul când constanta vitezei de reacție este mare, moleculele absorbite la interfață reacționează cu componentul activ din absorbant într'un strat subțire, în vecinătatea interfeței, sau puțin mai departe de interfață, după cum D_2 este mai mare sau mai mic decât D_1. Succesiunea $k > D_1$, $k > D_2$ corespunde schemei lui H a t t a, în timp ce succesiunea $k \ll D_1 > D_2$ se suprapune schemei de difuziune simplă, schemă analizată în capitolul precedent.

a) **Cele trei constante k, D_1 și D_2 nu pot fi neglijate una în raport cu alta.** Variația numărului de moli transportați prin difuziune fiind egală cu numărul de moli transformați prin reacție chimică,

$$-\frac{dN_1}{dz} = kC^{\nu_1} n^{\nu_2} = \frac{\nu_1}{\nu_2} \frac{dN_2}{dz},$$

în care :

C este concentrația componentului absorbit, în moli/unitatea de volum ;
n — concentrația componentului activ, în moli/unitatea de volum ;
N_1 — transportul componentului absorbit pe unitatea de suprafață, în unitatea de timp ;
N_2 — transportul componentului activ din absorbant pe unitatea de suprafață, în unitatea de timp ;
ν_1 și ν_2 — coeficienți stoechiometrici.

Deoarece

$$N_1 = -D_1 \frac{dC}{dz} \quad \text{și} \quad N_2 = -D_2 \frac{dn}{dz},$$

rezultă :

$$D_1 \frac{d^2C}{dz^2} = kC^{\nu_1} n^{\nu_2} = - D_2 \frac{\nu_1}{\nu_2} \frac{d^2n}{dz^2}. \qquad (27)$$

In cazul particular al unei reacţii bimoleculare, ecuaţiile (27) devin :

$$D_1 \frac{d^2C}{dz^2} = kCn = - D_2 \frac{d^2n}{dz^2}. \qquad (28)$$

Problema se poate simplifica, presupunând pe n destul de mare pentru ca el să poată fi considerat practic constant [1]). Reacţia, deşi bimoleculară, devine formal analoagă unei reacţii monomoleculare, cu constanta vitezei de reacţie egală cu $k' = kn_0$.

Prin urmare,

$$\frac{d^2C}{dz^2} = a^2C, \qquad (29)$$

unde :

$$a = \sqrt{k'/D_1}.$$

a^{-1} are dimensiunea unei lungimi. Dacă z_0 este grosimea filmului, az_0 este un grup fără dimensiuni, care compară timpul în care este străbătut z_0 prin difuziune ($\theta_D \sim z_0^2/D_1$), cu „timpul de reacţie" ($\theta_r \sim 1/k'$), az_0 putând fi pus şi sub forma $az_0 \sim \sqrt{\theta_D/\theta_r}$.

Soluţia ecuaţiei diferenţiale (29), care satisface condiţiile la limită :

$$C = C_i \text{ pentru } z = 0$$

şi

$$C = C_0 \text{ pentru } z = z_0,$$

este :

$$C = \frac{C_0 \sin h\, az + C_i \sin h\, a(z_0 - z)}{\sin h\, a\, z_0}.$$

De unde,

$$N_1 = - D_1 \left(\frac{dC}{dz}\right)_{z=0} = \frac{D_1 a (C_i \cos h\, az_0 - C_0)}{\sin h\, az_0}. \qquad (30)$$

Eliminând pe C_i şi p_i între ecuaţia (30) şi relaţiile :

$$N_1 = k_V (p - p_i) \text{ şi } C_i = Hp_i,$$

se obţine :

$$N_1 = \frac{p - \frac{C_0}{H} \frac{1}{\cos h\, az_0}}{\frac{1}{k_V} + \frac{1}{HD_1} \frac{\text{tgh}\, az_0}{a}} = \frac{p - p_0^* \frac{1}{\cos h\, az_0}}{\frac{1}{k_V} + \frac{z_0}{HD_1} \frac{\text{tg h}\, az_0}{az_0}} =$$

$$= \frac{p - p_0^{**}}{\frac{1}{k_V} + \frac{z_0^*}{HD_1}}. \qquad (31)$$

[1]) n_0 fiind mare, numărul de moli care se transformă este mic în comparaţie cu numărul de moli netransformaţi, şi se poate presupune că $n \approx n_0 = \text{const.}$

Rezistenţa la difuziune în filmul lichid z_0/HD_1 apare înmulţită cu factorul

$$\frac{\text{tgh}\, az_0}{az_0} \leqslant 1$$

şi p_0^* apare înmulţit cu factorul

$$\frac{1}{\cosh az_0} \leqslant 1.$$

Prin urmare, reacţia chimică micşorează rezistenţa la difuziune, opusă transportului de materie.

Pentru valorile mici ale lui az_0 (practic $az_0 \leqslant 0{,}2$), $\cosh az_0 \approx \text{tgh}\, az_0/az_0 \approx 1$ şi rezistenţa filmului lichid este bine aproximată de rezistenţa la difuziune simplă.

Pentru valorile mari ale lui az_0 (practic $az_0 \geqslant 2$), $\cosh az_0$ este mare, $\text{tgh}\, az_0 \approx 1$ şi ecuaţia (31) poate fi aproximată prin

$$N_1 = \frac{p}{\frac{1}{k_V} + \frac{1}{H\sqrt{k'D_1}}}. \qquad (32)$$

Dacă n nu poate fi considerat constant, rămâne de integrat sistemul de ecuaţii diferenţiale (28). Kuzneţov[1]) obţine, pentru condiţiile la limită $C = C_i$, $n = n_i$ pentru $z = 0$, şi $C = 0$, $n = n_0$ pentru $z = \infty$, formula:

$$N_1 = \frac{p}{\frac{1}{k_V} + \frac{1}{H\sqrt{kD_1}}\sqrt{\frac{3}{n_0 + 2n_i}}}. \qquad (33)$$

Pentru valorile mari ale lui n_0, $n_i \approx n_0$ şi formula (33) se reduce la formula (32). Această corespondenţă sugerează o uşoară extindere a formulei (33), în scopul regăsirii, la valorile mari ale lui n, a formulei (31). Inlocuind în formula (31) pe k' prin $k\frac{n_0 + 2n_i}{3}$ se obţine o soluţie aproximativă a problemei pentru condiţiile la limită: $C = C_i$, $n = n_i$ pentru $z = 0$, şi $C = C_0$, $n = n_0$ pentru $z = z_0$.

Exemplu (după Ramm[2]). Să se calculeze absorbţia bioxidului de carbon gazos într'o soluţie de hidroxid de sodiu. Se dau: concentraţia soluţiei de hidroxid = = 0,4 kmoli/m³; constanta vitezei de reacţie $k = 4\,000$ m³/kmol·s; $D_1 = D_2 =$ = 0,0000064 m²/h; $k_V = 0{,}15$ kmoli/m²·h·at; $D_1/z_0 = 1{,}2$ m/h; $H = 0{,}03$ kmoli/m³·at; presiunea parţială a bioxidului de carbon în amestecul gazos este $p = 0{,}05$ at şi $p^* = 0$ at.

Concentraţia soluţiei de hidroxid fiind destul de mare, se poate considera n practic constant. Prin urmare, $k' = kn_0 = 4\,000 \cdot 0{,}4 = 1\,600$ s^{-1}.

---

[1]) Kuzneţov M. D., J. Prikladnoi Himii, XXII, 943 (1949).

[2]) Ramm V. M., Absorbţionâe proţesâ v himicescoi promâşlenosti, Goshimizdat, Moscova, 1951.

Pentru az_0 se obține :

$$az_0 = \sqrt{\frac{3\,600 \cdot 1\,600}{0{,}0000064}} \cdot \frac{0{,}0000064}{1{,}2} = 5{,}06.$$

az_0 fiind mare ($a z_0 > 2$), se aplică formula (32) :

$$N_1 = \frac{1}{\frac{1}{0{,}15} + \frac{1}{0{,}03\sqrt{3\,600 \cdot 1\,600 \cdot 0{,}0000064}}} \cdot (0{,}05 - 0) = 0{,}0822 \cdot 0{,}5 =$$

$$= 0{,}00411 \text{ kmoli/m}^2 \cdot \text{h}.$$

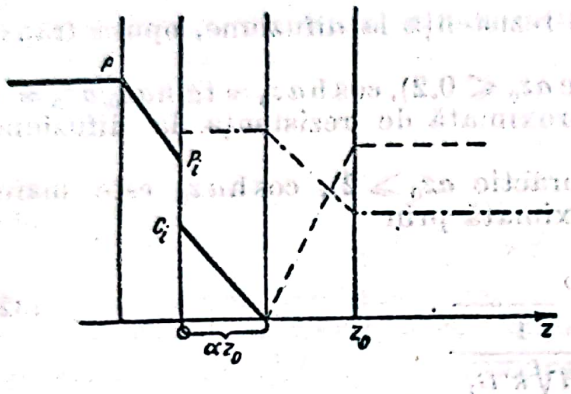


Fig. 1. Schema lui Hatta :
— concentrația componentului absorbit ; — — concentrația componentului activ din absorbent ; —, — concentrația produsului reacției.

b) **Constanta de reacție este mai mare decât cele două constante de difuziune.** In acest caz schema sugerată de Hatta [1]) (fig. 1) reprezintă bine unele rezultate experimentale.

Absorbantul difuzează prin componentul rezultat din reacție și reacționează cu componentul activ din absorbant într'un strat subțire, situat la distanța αz_0 de interfață ($\alpha < 1$), concentrația componentului activ din absorbant și a absorbatului în acest strat fiind nule, datorită reacției rapide, practic ireversibile.

Relațiile de transport de materie sunt :

$$N_1 = k_V(p - p_i) = \frac{D_1}{\alpha z_0}(C_i - 0) = \frac{D_1}{\alpha z_0}(Hp_i - 0) = \frac{p_i}{\frac{1}{k_V} + \frac{\alpha z_0}{HD_1}}$$

și

$$-N_2 = \frac{D_2}{(1-\alpha)z_0}(n_0 - 0).$$

Insă

$$\nu_2 N_1 + \nu_1 N_2 = 0.$$

Prin urmare,

$$N_1 = \frac{Hp + \frac{D_2}{D_1}\frac{\nu_1}{\nu_2} n_0}{\frac{H}{k_V} + \frac{z_0}{D_1}}, \tag{34}$$

$$\alpha = \frac{\nu_2 z_0 p - \frac{\nu_1 D_2 n_0}{k_V}}{\nu_2 z_0 p + \frac{\nu_1}{H}\frac{D_2}{D_1} n_0 z_0} \tag{35}$$

[1]) Hatta S., Technol. Rep. Tohoku, Imp. Univ., 8,1 (1928).

și

$$p_i = \frac{k_V p - \frac{D_2}{z_0}\frac{\nu_1}{\nu_2} n_0}{k_V + \frac{HD_1}{z_0}}. \tag{36}$$

Trebue observat că N_1 poate fi dat de formula (34), numai dacă $p_i > 0$ (o condiție echivalentă este și $\alpha > 0$).

Pentru $p_i = 0$,

$$n_{0\ cri\ ic} = \frac{z_0 k_V p}{D_2}\frac{\nu_2}{\nu_1} \text{ și } N_{1\ critic} = k_V p. \tag{37}$$

Când concentrația componentului activ din absorbant este mai mare decât $n_{0\ critic}$, absorbția va fi la început independentă de n_0 și numai după ce $n_0 < n_{0\ critic}$ va scădea odată cu n_0.

Sintetizând rezultatele de mai sus, rezultă :
— pentru $n_0 < n_{0\ critic}$, N_1 este dat de formula (34),
— pentru $n_0 \geqslant n_{0\ critic}$, $N_1 = k_V p$.

O a doua observație trebue făcută în legătură cu α. α depinde de raportul D_2/D_1, dar nu numai de acest raport, astfel încât observația calitativă făcută la începutul acestui capitol, în legătură cu $D_2 \gtrless D_1$, este incomplectă.

Schema lui Hatta este, în fond, o consecință aproximativă a schemei din fig. 2.

Componentul absorbit difuzează prin stratul cu grosimea δ_1, reacția chimică începând dela $z = z_1$, unde $n = 0$ și terminându-se la $z = z_2$ unde $C = 0$. Stratului de reacție, cu grosimea δ_2 i se poate aplica sistemul de ecuații diferențiale (27). Caracteristic schemei lui Hatta nu este numai rapiditatea reacției chimice, dar și cele două straturi de difuziune δ_1 și δ_3, care se datoresc anulării concentrațiilor C și n în interiorul filmului lichid. Constanta de reacție fiind mare în comparație cu cele două constante de difuziune, $\delta_2 \ll \delta_1$ și δ_3.

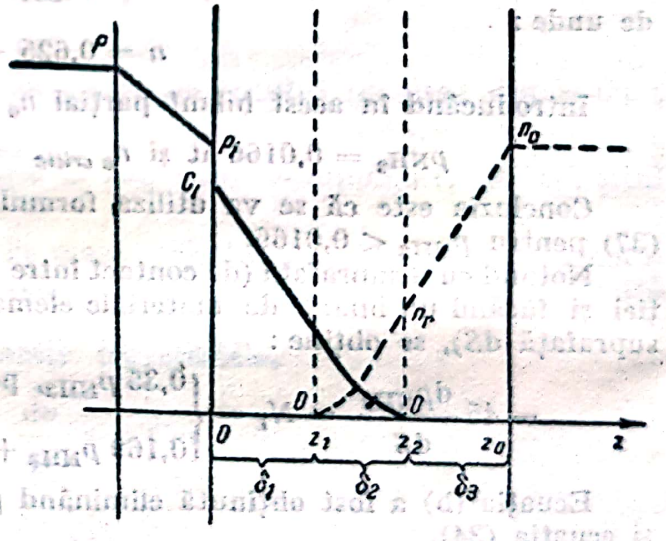


Fig. 2.

O clasificare rațională a schemelor de chemosorbție poate fi făcută, în baza anulării în interiorul filmului, a ambelor, a uneia, sau a niciuneia dintre concentrații. La început, a fost discutat ultimul dintre aceste cazuri și, la sfârșit, a fost analizată o consecință aproximativă a primului caz.

Exemplu (adaptat după R a m m). Să se calculeze un turn de absorbție în contracurent pentru absorbția amoniacului dintr'un amestec gazos, într'o soluție de acid sulfuric.

Se dau : presiunea parțială a amoniacului, la intrare în turn, 0,05 at ; la ieșirea din turn, 0,01 at ; concentrația acidului sulfuric în absorbant, la intrare, 0,6 kmoli/m³,

la ieşire, 0,5 kmoli/m³; $k_V = 0{,}35$ kmoli/m²·h·at; $D_1/z_0 = k_L = 0{,}005$ m/h; $H = 75$ kmoli/m³·at; cantitatea de amestec gazos, 45 kmoli/h; presiunea totală, 1 at.

Reacţia chimică decurge după ecuaţia:

$$2NH_3 + H_2SO_4 = (NH_4)_2SO_4.$$

Viteza acestei reacţii, practic ireversibile, fiind foarte mare, se poate folosi formula lui Hatta:

$$n_{0\,critic} = \frac{\nu_2}{\nu_1}\frac{z_0 k_V p_{NH_3}}{D_2} = \frac{\nu_2}{\nu_1}\frac{D_1}{D_2}\frac{k_V}{k_L}p_{NH_3} = \frac{1}{2}\frac{0{,}350}{0{,}005}p_{NH_3} = 35\,p_{NH_3},$$

dacă se presupune $D_1 \approx D_2$.

La intrarea amoniacului în turn, $n_{0\,critic} = 1{,}75$ kmoli/m³; concentraţia acidului sulfuric este:

$$n_0 = 0{,}5 \text{ kmoli/m}^3 < n_{0\,critic}.$$

La ieşirea amoniacului din turn, $n_{0\,critic} = 0{,}35$ kmoli/m³; concentraţia acidului sulfuric este:

$$n_0 = 0{,}6 \text{ kmoli/m}^3 > n_{0\,critic}.$$

Dintr'un bilanţ de materiale [1]:

$$45\,(0{,}05 - 0{,}01) \approx 2\,G\,(0{,}6 - 0{,}5),$$

rezultă debitul de absorbant $G = 9$ m³/h.

Cantitatea de amoniac absorbit = 1,8 kmoli/h.

Dintr'un bilanţ parţial rezultă:

$$45\,(0{,}05 - p_{NH_3}) = 18\,(n - 0{,}5),$$

de unde:

$$n = 0{,}625 - 2{,}5\,p_{NH_3}.$$

Introducând în acest bilanţ parţial $n_{0\,critic} = 35\,p_{NH_3}$, se obţine:

$$p_{NH_3} = 0{,}0166 \text{ at şi } n_{0\,critic} = 0{,}58 \text{ kmoli/m}^3.$$

Concluzia este că se va utiliza formula (34) pentru $p_{NH_3} > 0{,}0166$ şi formula (37) pentru $p_{NH_3} < 0{,}0166$.

Notând cu S suprafaţa (de contact între faze) necesară pentru efectuarea absorbţiei şi făcând un bilanţ de materiale elementar (pentru elementul infinitezimal de suprafaţă dS), se obţine:

$$-45\frac{dp_{NH_3}}{dS} = N_1 = \begin{cases} 0{,}35\,p_{NH_3}, \text{ pentru } p_{NH_3} < 0{,}0166 & \text{(a)} \\ 0{,}169\,p_{NH_3} + 0{,}003, \text{ pentru } p_{NH_3} > 0{,}0166 & \text{(b)} \end{cases}$$

Ecuaţia (b) a fost obţinută eliminând pe n între bilanţul parţial scris mai sus şi ecuaţia (34).

Prin integrare se obţine:

$$2{,}3 \lg \frac{0{,}0166}{0{,}0100} = 0{,}0078\,S_1 \qquad \text{(a')}$$

şi

$$2{,}3 \lg \frac{0{,}0035 \cdot 0{,}0500 + 0{,}000066}{0{,}0035 \cdot 0{,}0166 + 0{,}000066} = 0{,}0035\,S_2. \qquad \text{(b')}$$

[1]) Debitul de gaze şi de absorbant este aproximativ constant în coloană.

Prin urmare :

$$S_1 = 65 \text{ m}^2,\ S_2 = 190 \text{ m}^2 \text{ și } S = S_1 + S_2 = 255 \text{ m}^2.$$

c) **Efectul turbulenței este determinant.** S'a presupus, până acum, că difuzivitatea aparentă de turbulență ε este neglijabilă. Cum discutarea cazului intermediar (în care ε nu este neglijabil) prezintă dificultăți, se va examina numai cazul extrem în care efectul turbulenței este determinant : chemosorbția în vase de absorbție prevăzute cu agitare mecanică.

Se consideră că, în faza lichidă, transportul de materie este determinat de regenerarea periodică a unui strat dela interfață cu grosimea x, durata unei perioade fiind egală cu Δ. Dacă m este transportul pe unitatea de suprafață, efectuat într'o singură perioadă, N va fi egal cu m/Δ, $1/\Delta$ fiind egal cu numărul de perioade în unitatea de timp (frecvența regenerărilor). Se admite că, în interiorul stratului, a cărui grosime x este, de altfel, destul de mică, concentrația C_i a absorbatului și concentrația n a componentului activ din absorbant sunt practic constante, și că C_i este în echilibru termodinamic cu p_i. Mărimea m este egală cu suma a doi termeni : primul termen este dat de numărul de moli de component absorbit și netransformat prin reacție chimică, transportat, la sfârșitul fiecărei perioade, în volumul x ; al doilea termen este dat de numărul de moli de component absorbit, transformat prin reacție chimică și transportat, la sfârșitul fiecărei perioade, în volumul x. Pentru reacții bimoleculare, numărul de moli absorbiți, transformați prin reacție chimică, este egal cu numărul de moli rezultați din reacția chimică.

Deci, pentru reacții bimoleculare,

$$m = x\,(C_i + C_f^*) \text{ și } N = \frac{x}{\Delta}(C_i + C_f^*), \tag{38}$$

în care :

C^* este variația de concentrație a componentului rezultat din reacția chimică ;

C_f^* — variația de concentrație a aceluiași component, la sfârșitul perioadei.

In ecuația (38) s'a presupus că, în masa lichidului, concentrația în component absorbit este nulă ; altfel, această concentrație ar trebui scăzută din C_i.

Pentru reacții bimoleculare, practic ireversibile,

$$\frac{dC^*}{dt} = -\frac{dn}{dt} = k\,C_i n,$$

sau, eliminând pe n,

$$\frac{d^2C^*}{dt^2} + kC_i\frac{dC^*}{dt} = 0.$$

Integrând și ținând seamă de condițiile inițiale :

$$C^* = 0 \text{ și } n = n_0 \text{ pentru } t = 0,$$

se obține :

$$C_f^* = n_0\left(1 - e^{-kC_i\Delta}\right). \tag{39}$$

Inlocuind în ecuația (38), rezultă

$$N = \frac{x}{\Delta}\left[C_i + n_0\left(1 - e^{-kC_i\Delta}\right)\right]. \tag{40}$$

Pentru valorile mici ale lui $kC_i\,\Delta$, $1 - e^{-kC_i\Delta} \approx kC_i\Delta$ și relația (40) se reduce la ecuația lui Kișinewski și Pamfilov[1]), dacă se înlocuește x/Δ cu viteza v.

$$N = v\,(C_i + k\,\Delta n_0 C_i) = vC_i + kn_0\,C_i. \tag{41}$$

Pentru valorile mari ale lui $kC_i\Delta$, $e^{-kC_i\Delta} \approx 0$ și formula (40) devine:

$$N = \frac{x}{\Delta}[C_i + n_0]. \tag{42}$$

Această formulă este analoagă, formal, celei stabilite de Hatta, dacă în formula lui Hatta se pune $D_2/D_1 = 1$. In adevăr, eliminând pe C_i și p_i, cu ajutorul relațiilor $C_i = Hp_i$ și $N = k_V\,(p - p_i)$, se obține:

$$N = \frac{Hp + n_0}{\frac{H}{k_V} + \frac{\Delta}{x}}. \tag{43}$$

Eliminând pe C_i și p_i între ecuația (41) și relațiile $C_i = Hp_i$ și $N = k_V\,(p - p_i)$, rezultă:

$$N = k_V p\,\frac{K'n_0 + v}{K'n_0 + v + \frac{k_V}{H}} = p\,\frac{1}{\frac{1}{k_V} + \frac{1}{H(K'n_0 + v)}}. \tag{44}$$

Concentrația n_0 are o influență puțin importantă asupra lui N și cu atât mai puțin importantă cu cât K' este mai mic. Deoarece H scade, când n_0 crește, este posibil ca N să scadă, deși concentrația în component activ a absorbantului crește, solubilitatea H devenind factorul determinant pentru viteza procesului, atunci când K' este mic.

Formula (44) a fost verificată experimental[2]), în cazul absorbției bioxidului de carbon în soluție de hidroxid de sodiu, în vase prevăzute cu agitare mecanică.

ECUAȚIILE DE TRANSPORT

a) **Ecuațiile de continuitate pentru componenții unui amestec.** Dintr'un punct Q de coordonate rectangulare x, y, z se construește un paralelipiped elementar cu laturile paralele cu axele de coordonate și se notează cu u, v și w componentele vitezei după cele trei axe (fig. 3).

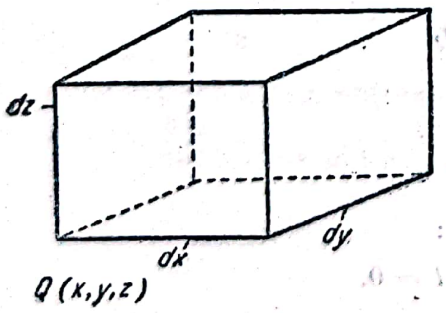


Fig. 3.

In direcția x pătrunde dela stânga, în timpul dt, debitul de fluid $u\,dy\,dz\,dt$, transportând cu el $u\,C_j\,dy\,dz\,dt$ moli de component j. Prin fața din dreapta părăsesc volumul elementar, în timpul dt, cu debitul de fluid, $\left(uC_j + \frac{\partial}{\partial x}u\,C_j\,dx\right)\cdot dy\,dz\,dt$ moli de component j.

Analog, dacă $n_{j,x}\,dy\,dz\,dt$ este numărul de

[1]) Kișinewski M. H. și Pamfilov A. V. J. Prikladnoi Himii, XXII, 1173 (1949).
[2]) Kișinewski M. H. și Pamfilov A. V., J. Prikladnoi Himii, XXII, 1183 (1949).

moli de component j care pătrunde dela stânga, în timpul dt, prin difuziune, $\left(n_{j,x} + \frac{\partial}{\partial x} n_{j,x}\, dx\right) dy\, dz\, dt$ moli de component j părăsesc paralelipipedul elementar, prin fața din dreapta, în timpul dt, tot prin difuziune. Un raționament similar se poate face și pentru direcțiile y și z. Numărul de moli care se acumulează în timpul dt, în elementul de volum $dx\, dy\, dz$, este egal cu numărul de moli care intră în sistem, din care se scade numărul de moli care părăsesc sistemul și numărul de moli $\Gamma_j\, dx\, dy\, dz\, dt$, transformați prin reacție chimică.

Prin urmare,

$$\frac{\partial C_j}{\partial t} dx\, dy\, dz\, dt = -\left(\frac{\partial}{\partial x} uC_j + \frac{\partial}{\partial y} vC_j + \frac{\partial}{\partial z} wC_j\right) dx\, dy\, dz\, dt -$$

$$-\left(\frac{\partial n_{j,x}}{\partial x} + \frac{\partial n_{j,y}}{\partial y} + \frac{\partial n_{j,z}}{\partial z}\right) dx\, dy\, dz\, dt - \Gamma_j\, dx\, dy\, dz\, dt$$

și, în definitiv,

$$\frac{\partial C_j}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x}(uC_j + n_{j,x}) + \frac{\partial}{\partial y}(vC_j + n_{j,y}) + \frac{\partial}{\partial z}(wCj + n_{j,z}) + \Gamma_j = 0. \quad (45)$$

$uC_j + n_{j,x}$, $vC_j + n_{j,y}$ și $wC_j + n_{j,z}$ sunt componentele unui vector $\vec{N}_j$, care va fi numit vector de transport.

Condensat, ecuația (45) se poate scrie :

$$\frac{\partial C_j}{\partial t} + \operatorname{div} \vec{N}_j + \Gamma_j = 0. \quad (45')$$

Pentru amestecuri binare de gaze

$$n_{j,x} = -D \frac{\partial C_j}{\partial x}, \quad n_{j,y} = -D \frac{\partial C_j}{\partial y} \text{ și } n_{j,z} = -D \frac{\partial C_j}{\partial z},$$

coeficientul de difuziune D fiind considerat independent de concentrații. Pentru amestecuri multicomponente, expresiile lui $n_{j,x}$, $n_{j,y}$ și $n_{j,z}$ se complică.

Se va analiza acum ce devine ecuația (45) în cazul curgerii turbulente.

Turbulența creează într'un sistem o nestaționaritate suplimentară [1]). Pentru a pune în evidență această nestaționaritate suplimentară, mărimile u, v, w, și C_j vor fi descompuse în valoarea lor medie în timp : $\overline{u}, \overline{v}, \overline{w}$ și $\overline{C}_j$, și în fluctuațiile de turbulență u', v', w', C_j'. Valoarea medie în timp a fluctuațiilor este nulă.

Prin urmare,

$$u = \overline{u} + u',\ v = \overline{v} + v',\ w = \overline{w} + w',\ C_j = \overline{C}_j + C_j' \quad (46)$$

și $\overline{u'} = \overline{v'} = \overline{w'} = \overline{C_j'} = 0$,

valorile medii fiind definite prin

$$\overline{u} = \frac{1}{\tau} \int_{t-\frac{\tau}{2}}^{t+\frac{\tau}{2}} u\, dt. \quad (47)$$

[1]) Nestaționaritatea este suplimentară, deoarece condițiile speciale ale unei probleme pot impune o anumită nestaționaritate.

Scanned with OKEN Scanner

Perioada de timp în care se ia media trebue să fie mică în comparaţie cu timpul în care se produce o variaţie a mărimilor medii, dar şi destul de mare pentru ca valorile medii ale fluctuaţiilor să fie nule.

Inlocuind în ecuaţia (45) mărimile $u, \ldots C_j$ prin $\overline{u} + u', \ldots \overline{C_j} + C_j'$ şi luând media în timp, se obţine:

$$\frac{\partial \overline{C_j}}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x}\left(\overline{u}\,\overline{C_j} + \overline{u'C_j'} - D\frac{\partial \overline{C_j}}{\partial x}\right) + \frac{\partial}{\partial y}\left(\overline{v}\,\overline{C_j} + \overline{v'C_j'} - D\frac{\partial \overline{C_j}}{\partial y}\right) +$$

$$+ \frac{\partial}{\partial z}\left(\overline{w}\,\overline{C_j} + \overline{w'C_j'} - D\frac{\partial \overline{C_j}}{\partial z}\right) + \overline{\Gamma_j} = 0. \qquad (48)$$

Se atrage atenţia asupra faptului că, deşi valorile medii $\overline{u'}$ şi $\overline{C'}$ ale fluctuaţiilor sunt nule, $\overline{u'C'_j}$ şi toate expresiile similare sunt diferite de zero.

Pentru precizarea expresiei lui $\overline{\Gamma_j}$ se va considera o reacţie bimoleculară practic ireversibilă. In acest caz, $\Gamma_j = kC_j C_k$ şi $\overline{\Gamma_j} = k\overline{C_j}\,\overline{C_k} + k\overline{C_j' C_k'}$ (se presupune, în acest exemplu, că componentul j nu reacţionează decât cu componetul k).

b) **Cazul a două faze între care se produce un schimb de materie.** Se va analiza o problemă particulară şi anume absorbţia unui gaz care străbate în contracurent un cilindru vertical pe pereţii căruia lichidul curge de sus în jos, într'un strat subţire curgerea gazului fiind turbulentă. Interfaţa se comportă ca o membrană semipermeabilă. In această problemă, datorită simetriei cilindrice, este preferabilă alegerea coordonatelor cilindrice.

Fie un inel cu lăţimea dr şi cu înălţimea dz, situat la distanţa r de centrul cilindrului şi la distanţa z de baza cilindrului.

Egalitatea dintre acumulare şi numărul de moli rămaşi în sistem datorită transportului duce la:

$$2\pi r \frac{\partial \overline{C_j}}{\partial t}\,dr\,dz + \frac{\partial}{\partial r}\left[2\pi r\left(\overline{u}\,\overline{C_j} + \overline{u'C_j'} - D\frac{\partial \overline{C_j}}{\partial r}\right)\right] dr\,dz +$$

$$+ 2\pi r \frac{\partial}{\partial z}\left(\overline{w}\,\overline{C_j} + \overline{w'C_j'} - D\frac{\partial \overline{C_j}}{\partial z}\right) dr\,dz = 0, \qquad (49)$$

u fiind componenta radială a vitezei.

In ecuaţia (49) se poate neglija, în cazurile care interesează, $\overline{w'C_j'} - D\frac{\partial \overline{C_j}}{\partial z}$, în comparaţie cu $\overline{w}\,\overline{C_j}$, acesta din urmă fiind mare.

Impărţind cu dz şi integrând, în raport cu r, ecuaţia (49) devine [1]:

$$\frac{\partial}{\partial t}\int_0^R 2\pi r\, C_j\, dr + 2\pi R\left[u C_j + \overline{u'C_j'} - D\frac{\partial C_j}{\partial r}\right]_{r=R} + \frac{\partial}{\partial z}\int_0^R 2\pi r\, w\, C_j\, dr = 0, \qquad (50)$$

R fiind diferit de raza cilindrului, prin grosimea practic constantă a stratului de lichid.

[1]) se va nota, mai departe, $\overline{u}, \ldots, \overline{C_j}$ fără bară.

Cu ajutorul primei integrale se poate introduce concentrația medie pe secțiune $C^*_{j,m}$, $(\pi R^2 C^*_{j,m} = \int_0^R 2\pi r C_j dr)$; cu ajutorul ultimei integrale, concentrația medie de amestec $C^*_{j,m}$, $(\pi R^2 w_m C_{j,m} = \int_0^R 2\pi r w C_j dr)$, w_m fiind viteza medie. Aceste două concentrații medii au valori practic egale.

Ecuația (50) devine:

$$\pi R^2 \frac{\partial C^*_{j,m}}{\partial t} + 2\pi R \left(u C_j + \overline{u' C'_j} - D \frac{\partial C_j}{\partial r} \right)_{r=R} + \pi R^2 \frac{\partial}{\partial z} w_m C_{j,m} = 0. \qquad (51)$$

Componenta radială N_j a vectorului de transport este dată de expresia:

$$N_j = u C_j + \overline{u' C'_j} - D \frac{\partial C_j}{\partial r}. \qquad (52)$$

O analogie cu teoria cinetică a gazelor duce, pentru $\overline{u' C'_j}$, la [1]):

$$\overline{u' C'_j} = - \text{const.} \sqrt{\overline{u'^2}}\, l \frac{\partial C_j}{\partial r} = - \varepsilon \frac{\partial C_j}{\partial r},$$

l fiind o lungime, și anume lungimea de amestec a lui Prandtl (corespondentul drumului liber mijlociu al moleculelor).

Pentru componentul A, ecuația (52) devine:

$$N_A = u C_A - (D + \varepsilon) \frac{\partial C_A}{\partial r}. \qquad (53)$$

Rezultatele experimentale legate de curgerea fluidelor în țevi netede arată că, dacă regimul de curgere este turbulent, viteza w variază mai repede numai în vecinătatea peretelui. Același rezultat a fost constatat și pentru temperatură. Cum condițiile de curgere, în cazul acestei probleme, sunt destul de apropiate de cele dintr'o conductă, este de așteptat ca și concentrațiile să varieze mai repede numai în apropierea interfeței. Această observație sugerează considerarea a două zone: o zonă mai depărtată de interfață, în care $D \ll \varepsilon$ și concentrația variază lent, și o zonă în apropierea interfeței, în care nu pot fi neglijați nici D, nici ε, și concentrația variază mai repede. Această din urmă zonă, în care concentrația variază mai repede și care, cum arată experiența, este destul de îngustă, este zona care, în capitolul „Transportul de materie dintr'o fază în alta" a fost numită film. Cum această zonă este destul de îngustă în comparație cu diametrul conductei, se poate presupune că N_A este constant în cuprinsul ei și, punând și

$$0 = u C_B - (D + \varepsilon) \frac{\partial C_B}{\partial r}, \qquad (54)$$

se regăsesc rezultatele din capitolul „Transportul de materie într'o singură fază", în care z_0/D este înlocuit cu integrala

$$\int_{R-z_0}^{R} \frac{dr}{D + \varepsilon} = \frac{z_0^*}{D},$$

z_0^* având dimensiunea unei lungimi [2]).

---

[1]) $\overline{u'} = 0$ însă $\overline{u'^2} \neq 0$.

[2]) z_0^* este grosimea unui film laminar fictiv, a cărui rezistență la difuziune este egală cu rezistența reală.

Prin urmare, în ecuaţia (51) se poate utiliza, pentru exprimarea transportului $\left(uC_i - \overline{u'C_i'} - D\frac{\partial C_i}{\partial z} \right)_{r=R}$, relaţia (20).

Ecuaţia (51) devine:

$$\pi R^2 \frac{\partial C^*_{A,m}}{\partial t} + 2\pi R k_y p (y_A - y_{A,i}) + \frac{\partial}{\partial z} V y_A = 0. \qquad (55)$$

y_A (să nu se confunde cu coordonata y de mai sus) este fracţia molară medie de amestec în gaz a componentului A, şi V este debitul, în moli/unitate de timp; $y_{A,i}$ este fracţia molară la interfaţă.

In ecuaţia (55) s'a considerat că fracţia molară a componentului A pentru $r = R - z_0^*$ poate fi aproximată de valoarea medie y_A.

c) **Analogia între transportul de materie şi transportul cantităţii de mişcare.** Calea care a dus la ecuaţia (55) nu permite exprimarea lui k_y funcţie de mărimi cunoscute.

Pentru stabilirea unei formule pentru coeficientul de transport de materie se va discuta problema analogiei dintre transportul de materie şi transportul cantităţii de mişcare.

Tensiunea tangenţială τ este dată de expresia:

$$\frac{\tau}{\rho} = -(\nu + \varepsilon_1)\frac{dw}{dr}, \qquad (56)$$

în care:

ν este viscozitatea cinematică;
ρ — masa specifică;
ε_1 — viscozitatea cinematică aparentă de turbulenţă (ε este proporţional cu ε_1).

Se presupune că, în regiunea $R - r < \delta$, din vecinătatea interfeţei, ν şi ε sunt de acelaşi ordin de mărime şi că δ este destul de mic pentru ca τ şi N_A să poată fi considerate constante. Se presupune, deasemenea, că interfaţa se comportă ca o frontieră semipermeabilă, la care viteza tangenţială este nulă [1]) şi viteza normală $\neq 0$. In calculele care urmează se va scrie, pentru simplificare, $\varepsilon_1 = \varepsilon$.

Prin urmare,

$$w_\delta = \frac{\tau_0}{\rho} \int_{R-\delta}^{R} \frac{dr}{\nu + \varepsilon}$$

şi

$$\ln \frac{C_0 - C_{A,\delta}}{C_0 - C_{A,i}} = \frac{N_{A,0}}{C_0} \int_{R}^{R-\delta} \frac{dr}{D + \varepsilon}, \qquad (57)$$

în care:

τ_0 şi $N_{A,0}$ sunt valorile la interfaţă ale lui τ şi N_A;
$C_{A,\delta}$ — concentraţia la distanţa δ dela interfaţă;
$C_{A,i}$ — concentraţia la interfaţă.

[1]) Această aproximaţie poate fi justificată prin faptul că viteza lichidului care curge pe perete este mică.

Rezultate teoretice verificate experimental au arătat că, în vecinătatea unui perete neted,

$$w^* = \frac{w}{\sqrt{\frac{\tau_0}{\rho}}} = F\left(\frac{\sqrt{\frac{\tau_0}{\rho}}\, y_1}{\nu}\right) = F(y^*), \tag{58}$$

y_1 fiind distanța dela perete ($y_1 = R - r$).

Rezultă că

$$\nu + \varepsilon = \frac{\tau_0}{\rho}\frac{1}{\frac{dw}{dy_1}} = \frac{\nu}{F'(y^*)}, \tag{59}$$

$F'(y^*)$ fiind derivata lui $F(y^*)$.

Introducând pe y^* în ecuațile (57), se obține :

$$w_\delta = \sqrt{\frac{\tau_0}{\rho}} \int_0^{y_\delta^*} F'(y^*)\, dy^* = \sqrt{\frac{\tau_0}{\rho}}\, J_1(y_\delta^*) \tag{60}$$

și

$$\ln\frac{C_0 - C_{A,i}}{C_0 - C_{A,\delta}} = \frac{N_{A,0}}{C_0\sqrt{\frac{\tau_0}{\rho}}} \int_0^{y_\delta^*} \frac{dy^*}{\frac{1}{Pr'} - 1 + \frac{1}{F'(y^*)}} = \frac{N_{A,0}}{C_0\sqrt{\frac{\tau_0}{\rho}}}\, J_2(y_\delta^*, Pr'), \tag{61}$$

unde $Pr' = \nu/D$.

Insă y_δ^* este același pentru curgeri similare. In consecință, J_1 și J_2 sunt constante.

Din ecuațiile (60) și (61) se obține :

$$\frac{C_0}{N_{A,0}} \ln\frac{C_0 - C_{A,i}}{C_0 - C_{A,\delta}} = \frac{\rho w_\delta}{\tau_0} = \frac{1}{\sqrt{\frac{\tau_0}{\rho_0}}} [J_2(Pr') - J_1]. \tag{62}$$

In miezul turbulent, D și ν sunt neglijabili în comparație cu ε. Deci, pentru miezul turbulent,

$$-\frac{C_0}{N_{A,0}}\, d\ln(C_0 - C_A) = \frac{dy_1}{\varepsilon} = \frac{dw}{\frac{\tau}{\rho}}. \tag{63}$$

In această zonă se va presupune că $\frac{N_A}{\tau} = \frac{N_{A,0}}{\tau_0}$. Din ecuația (63),

prin integrare, se obține :

$$-\frac{C_0}{N_{A,0}} \ln \frac{C_0 - C_{A,c}}{C_0 - C_{A,\delta}} = \frac{w_c - w_\delta}{\frac{\tau_0}{\rho}}, \tag{64}$$

$C_{A,c}$ și w_c fiind concentrația și viteza în centrul conductei. Din relațiile (62) și (64) rezultă :

$$\frac{C_0}{N_{A,0}} \ln \frac{C_0 - C_{A,i}}{C_0 - C_{A,c}} - \frac{w_c}{\frac{\tau_0}{\rho}} = \frac{1}{\sqrt{\frac{\tau_0}{\rho}}} [J_2(Pr') - J_1]. \tag{65}$$

Deoarece

$$\frac{\tau_0}{\rho} = \frac{f_c}{2} w_c^2 \quad \text{și} \quad N_{A,0} = k'_V (C_c - C_i),$$

f_c fiind factorul de frecare și k'_V — coeficientul de transport, ecuația (65) devine :

$$\frac{k'_V \Delta C'_m}{C_0 w_c} = \frac{f_c}{2} \frac{1}{1 + \sqrt{\frac{f_c}{2}} [J_2(P_r') - J_1]}, \tag{66}$$

unde

$$\Delta C'_m = \frac{C_{A,c} - C_{A,i}}{\ln \frac{C_0 - C_{A,i}}{C_0 - C_{A,c}}}.$$

Numeroasele formule teoretice se deosebesc prin expresia adoptată pentru $F(y^*)$ și prin valoarea luată pentru y^*_δ. Din lipsă de date experimentale pentru $y^* < 5$, Kármán [1]) consideră, în această zonă, curgerea laminară ; deci $w^* = y^*$ pentru $y^* < 5$. Pentru y^*_δ, Kármán propune valoarea 30 și pentru regiunea intermediară, $5 < y^* < 30$, $w^* = 5\left(1 + \ln \frac{y^*}{5}\right)$.

Cu aceste valori se obține : $J_2(Pr') = 5[Pr' + \ln(1 + 5Pr')]$, $J_1 = 5(1 + \ln 6)$ și, în definitiv,

$$\frac{k'_V \Delta C'_m}{C_0 w_c} = \frac{f_c}{2} \frac{1}{1 + \sqrt{\frac{f_c}{2}} \left\{(Pr' - 1) + \ln\left[1 + \frac{5}{6}(Pr'' - 1)\right]\right\}}. \tag{67}$$

Se atrage atenția asupra faptului că în formula (67) intervin mărimile f_c și k_V', definite cu ajutorul vitezei și concentrației în centrul conductei.

[1]) Kármán Th., Trans. A.S.M.E., 61, 705,(1939).

Coeficientul de transport utilizat în calcule k''_V, definit cu ajutorul ecuaţiei

$$N_{A,0} = k''_V (C_{A,m} - C_{A,i}),$$

este diferit de coeficientul k'_V, după cum şi factorul de frecare f, definit prin

$$\frac{\tau_0}{\rho} = \frac{f}{2} w_m^2,$$

este diferit de factorul de frecare f_c.

Intr'o primă aproximaţie se poate înlocui în ecuaţia (67) k'_V cu k''_V, w_c cu w_m, f_c cu f şi $\Delta C'_m$ cu $\Delta C_m = \frac{C_{A,m} - C_{A,i}}{\ln \frac{C_0 - C_{A,i}}{C_0 - C_{A,m}}}$ şi rezultă[1]):

$$\frac{k''_V \Delta C_m}{C_0 w_m} = \frac{f}{2} \frac{1}{1 + \sqrt{\frac{f}{2}} \left\{ (Pr' - 1) + \ln \left[1 + \frac{5}{6} (Pr' - 1) \right] \right\}}. \quad (67\,a)$$

Cercetări experimentale în legătură cu transportul de materie dintre un gaz care curge turbulent printr'un cilindru şi un lichid care se prelinge într'un strat subţire pe pereţii cilindrului au putut fi corelate cu ajutorul formulei empirice

$$\frac{d}{z_0^*} = \frac{k_V p_{B,m} d}{D C_0} = 0{,}023 \left(\frac{w_m d}{\nu} \right)^{0{,}83} \left(\frac{\nu}{D} \right)^{0{,}44}, \quad (68)$$

în care d este diametrul cilindrului şi k_V este definit prin

$$N_{A,0} = k_V p (y_{A,m} - y_{A,i}).$$

Formula teoretică (67 a) verifică rezultatele experimentale pentru valorile nu prea mari ale lui Pr'. Experienţele corelate prin formula (68) au fost făcute pentru numere Pr' cuprinse între 0,6 şi 2,4. Experienţe făcute în condiţii diferite şi pentru numere Pr' mult mai mari (până la 3 000) au arătat că valoarea cea mai potrivită pentru exponentul numărului Pr', pentru toate aceste condiţii, este $^1/_3$.

Pe o cale semiempirică s'a putut stabili următoarea formulă, care păstrează forma exponenţială a formulelor empirice[2]):

$$\frac{k_V p_{B,m}}{C_0 w_m} = \frac{f_0}{2} Pr^{-1/2}.$$

Factorul de frecare f_0 se calculează pentru un număr Reynolds $Re_0 = Re\, Pr^{1/2}$.

---

[1]) Se aminteşte că între factorul de frecare f şi factorul de frecare λ, utilizat în secţiunea „Curgerea fluidelor", există relaţia $4f = \lambda$.

[2]) Ruckenstein E., Buletinul ştiinţific, Seria matematică şi fizică, Acad. R.P.R. Tom. III, Nr. 4(1951).

O discuție asupra unor probleme de hidrodinamică chimică se găsește în cartea lui Frank-Cameneţchii[1]).

d) **Problema rectificării unui amestec binar.** Lichidul curge pe perete într'un strat subțire și vaporii străbat cilindrul prin secțiunea rămasă liberă. Interfața se comportă ca o membrană permeabilă. Ecuația (54) va fi înlocuită cu relația

$$N_B = uC_B - (D + \varepsilon)\frac{\partial C_B}{\partial r}.$$

Intre N_A și N_B, un bilanț termic aproximativ la interfață stabilește egalitatea :

$$l_A N_{A,0} + l_B N_{B,0} \approx 0.$$

Formula (67) rămâne valabilă, dacă se înlocuește în ea C_0 cu C_0', $\left(C_0' = \frac{C_0}{1 - \frac{l_A}{l_B}} \right)$

COLOANE CU UMPLUTURĂ

1. Ecuația cu derivate parțiale (55) extinsă la coloanele cu umplutură. Se notează cu z o distanță măsurată dela baza coloanei ; cu a, suprafața pe care o prezintă umplutura pe unitatea de volum, pentru contactul celor două faze ; cu φ, raportul dintre volumul golurilor și volumul aparent al umpluturii ; cu S, secțiunea coloanei ; cu V, debitul de vapori, în moli pe unitatea de timp și cu y, fracția molară în vapori a componentului A.

Numărul de moli $\varphi_1 S \frac{\partial C_m^*}{\partial t} dz\, dt$, care se acumulează în volumul infinitezimal liber pentru vapori $\varphi_1 S\, dz$, în timpul dt, este egal cu numărul de moli $Vy\, dt$ care intră în direcția lui z, din care se scad numărul de moli $Vy + \frac{\partial Vy}{\partial z} dz$, care-l părăsesc în aceeași direcție, și numărul de moli $k_V p\,(y - y_i) a\, S\, dz\, dt$, transportați în cealaltă fază (termenii neglijați în scrierea ecuației (55) sunt neglijați și aici).

Prin urmare,

$$\varphi_1 S \frac{\partial C_m^*}{\partial t} dz\, dt + \frac{\partial Vy}{\partial z} dz\, dt + k_V p\,(y - y_i)\, a\, S\, dz\, dt = 0. \qquad (69)$$

Pentru cealaltă fază, faza lichidă care udă umplutura, un raționament similar duce la :

$$\varphi_2 S \frac{\partial C_{L,m}^*}{\partial t} dz\, dt \mp \frac{\partial Lx}{\partial z} + k_L C_{0,L}\,(x - x_i)\, a\, S\, dz\, dt = 0, \qquad (70)$$

$C_{L,m}^*$ fiind concentrația medie în lichid a componentului A, $C_{0,L}$, concentrația totală în lichid, L, debitul de lichid, în moli pe unitatea de timp, și x, fracția molară în lichid a componentului A. In ce privește dublul semn, care apare

[1]) Frank-Cameneţchii. Difuziia i teploperedacia v himicescoi kinetike. Moscova-Leningrad, Ed. Acad. Ştiinţe a U.R.S.S., 1947, Cap. V.

în faţa termenului al doilea, semnul — este valabil pentru contracurent, şi semnul + este valabil pentru echicurent. Se înţelege uşor că $\varphi_1 + \varphi_2 \leqslant \varphi$. Se reaminteşte că

$$N_0 = k_V\, p\, (y - y_i) = k_{L,} C_{0,L}\, (x_i - x).$$

Impărţind relaţiile (69) şi (70), cu $dz\, dt$, şi aproximând C_m^* prin $C_0 y$, şi $C_{L,m}^*$ prin $C_{0,L} x$, se obţine:

$$\varphi_1 C_0 S \frac{\partial y}{\partial t} + \frac{\partial Vy}{\partial z} + k_V p\, aS\, (y - y_i) = 0, \tag{71}$$

şi

$$\varphi_2\, C_{0,L} S \frac{\partial x}{\partial t} \mp \frac{\partial Lx}{\partial z} + k_L C_{0,L} aS\, (x - x_i) = 0. \tag{72}$$

Se vor discuta aici numai câteva probleme în regim staţionar.

După ce regimul staţionar a fost stabilit, ecuaţiile (71) şi (72) devin:

$$\frac{\mathrm{d}Vy}{\mathrm{d}z} = \pm \frac{\mathrm{d}Lx}{\mathrm{d}z} = - N_0 aS. \tag{73}$$

In cazul absorbţiei, uneori este comodă introducerea variabilelor Y şi X astfel încât

$$V_r Y = Vy \text{ şi } L_r X = Lx,$$

V_r şi L_r fiind mărimi constante de referinţă.

De exemplu, pentru un amestec de gaze, dintre care numai unul este solubil, se alege V_r egal cu numărul de moli de componenţi insolubili, şi L_r egal cu numărul de moli de absorbant.

Introducând în (73) variabilele Y şi X, din prima egalitate se obţine:

$$\frac{\mathrm{d}V_r Y}{\mathrm{d}z} = \pm \frac{\mathrm{d}L_r X}{\mathrm{d}z}.$$

Prin integrarea acestei ecuaţii rezultă:

$$V_r\, (Y_1 - Y) = \pm L_r\, (X_1 - X), \tag{74}$$

semnul + fiind valabil pentru contracurent, şi semnul — valabil pentru echicurent. Ecuaţia (74) dă relaţia dintre raportul molar mediu în gaz Y şi raportul molar mediu în lichid X. Ea se numeşte ecuaţia curbei de operaţie. De altfel, variabilele X şi Y au fost astfel alese, încât această curbă de operaţie să fie o dreaptă.

Dreapta de operaţie se găseşte, în cazul absorbţiei, deasupra curbei de echilibru.

In problemele de absorbţie, care sunt aproape totdeauna probleme de absorbţie în contracurent, se dau coordonatele X_1 şi Y_1 ale punctului P (intrarea absorbantului în coloană) şi numai ordonata Y_2 a punctului Q (intrarea gazelor în coloană). In acest caz, dreapta de operaţie este limitată, inferior, de dreapta care uneşte punctul P cu punctul de pe curba de echilibru care are ordonata egală cu Y_2. Dacă această dreaptă taie curba de echilibru şi în alt punct pentru o valoare a lui Y cuprinsă între Y_1 şi Y_2, dreapta limită este dată de tangenta dusă din P la curba de echilibru, depăşirea curbei de echilibru nefiind permisă de principiul II al termodinamicei. Fie $(L_r/V_r)_{minim}$ panta dreptei limită; se va alege $L_r/V_r > (L_r/V_r)_{minim}$, lui $(L_r/V_r)_{minim}$ corespunzându-i o suprafaţă infinit de mare.

Observație. Dacă în problemele de absorbție s'ar da coordonatele punctului Q și una dintre coordonatele punctului P, dreptele de operație ar avea o limită superioară.

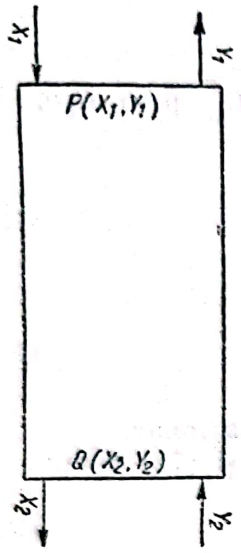


Fig. 4.

Exemplu. In turnul de absorbție (fig. 4), aerul intră cu 0,018 moli apă/mol aer uscat și absorbantul cu 0,4 moli apă/mol acid sulfuric. Să se calculeze valoarea raportului minim L_r/V_r dacă aerul iese din sistem cu 0,004 moli apă/mol aer uscat. (Curba OJ din fig. 5 reprezintă curba de echilibru în coordonatele (moli apă/mol acid sulfuric pur; moli apă/mol aer uscat).

Deoarece dreapta PQ' (fig. 5) intersectează curba de echilibru, raportul minim corespunde dreptei PM' tangentă la curba de echilibru.

Coordonatele punctului Q sunt: 2,4 și 0,018.

Deci:

$$\left(\frac{L_r}{V_r}\right)_{minim} = \frac{0{,}018 - 0{,}004}{24{,} - 0{,}4} = 0{,}007 \frac{\text{moli } H_2SO_4 \text{ pur}}{\text{mol aer uscat}}.$$

In rezumat, în problemele de absorbție se dau: coordonatele punctului P, ordonata punctului Q și V_r, și se cer L_r, X_2 și suprafața de contact necesară efectuării separării. L_r se alege astfel, încât raportul $L_r/V_r > (L_r/V_r)_{minim}$; X_2 se calculează cu ajutorul ecuației de operație, și suprafața de contact pe o cale care va fi discutată ulterior.

Desorbția este caracterizată prin faptul că interfața se comportă ca o membrană semipermeabilă și transportul de materie este îndreptat spre faza gazoasă.

In problemele de desorbție se dau coordonatele punctului Q și abscisa punctului P (fig. 4), și se cer V_r, ordonata punctului P și suprafața de transport necesară separării.

Dreapta de operație se găsește sub curba de echilibru și este limitată, superior, de dreapta care unește punctul Q cu punctul de pe curba de echilibru care are abscisa egală cu X_1. Dacă această dreaptă taie curba de echilibru și în alt punct, pentru o valoare a lui X cuprinsă între X_1 și X_2, dreapta limită este dată de tangenta dusă din punctul Q la curba de echilibru.

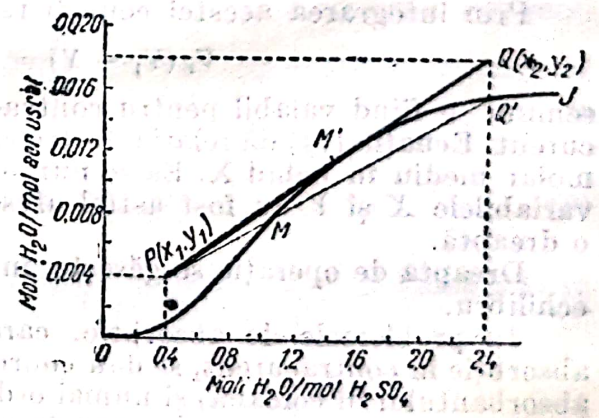


Fig. 5.

Exemplu (adaptat după Dodge[1]). Benzenul este recuperat dintr'o soluție de benzen în ulei, prin desorbție, cu un curent de vapori de apă. Concentrația lichidului care părăsește sistemul este egală cu 0,1% (greutate). Temperatura sistemului este menținută constantă la 110°C.

Greutatea moleculară a benzenului este 78 și a uleiului, 225. Tensiunea de vapori p_A a benzenului la 110°C este 2,3 at.

[1]) Dodge B. F., Himicescaia termodinamica, Izdatelstvo Inostronos Literaturî, Moscova, 1950.

Să se calculeze cantitatea minimă de abur necesar desorbției.

Pentru soluții ideale:

$$yp = xp_A \text{ sau } \frac{Y}{1+Y} = \frac{p_A}{p}\,\frac{X}{1+X}, \text{ de unde } Y = \frac{Xp_A}{p-(p_A-p)X}. \quad (a)$$

Dacă $p_A > p$, curba de echilibru are concavitatea spre axa Y; dacă $p_A < p$, concavitatea este îndreptată spre axa X.

In problemă nu se dă X_1. Curba de echilibru având însă concavitatea spre axa Y, se admite că limita superioară a dreptelor de operație, este dată de tangenta dusă din punctul Q (X_2 0) la curba de echilibru. Se notează cu X' și Y' coordonatele punctului de tangență. Panta dreptei de operație limită fiind egală cu panta tangentei, rezultă:

$$\frac{dY}{dX} = \frac{p_A p}{[p-(p_A-p)X']^2} = \frac{Y'}{X'-X_2} = \left(\frac{L_r}{V_r}\right)_{maxim}. \quad (b)$$

Eliminând pe Y' și X' din (a) și (b) se obține final:

$$\left(\frac{L_r}{V_r}\right)_{maxim} = \frac{p_A}{p - 2\sqrt{pX_2(p_A-p)} + X_2(p_A-p)}. \quad (c)$$

Pentru desorbție complectă, $X_2 = 0$ și

$$\left(\frac{V}{L_r}\right)_{minim}\frac{p_A}{p} = 1.$$

$$X_2 = \frac{x_2}{1-x_2} = \frac{\dfrac{\dfrac{0{,}10}{78}}{\dfrac{0{,}10}{78}+\dfrac{99{,}90}{225}}}{1-\dfrac{\dfrac{0{,}10}{78}}{\dfrac{0{,}10}{78}+\dfrac{99{,}90}{225}}} = \frac{0{,}00288}{1-0{,}00288} = 0{,}00289$$

și

$$\left(\frac{L_r}{V_r}\right)_{maxim} = 2{,}61 \text{ sau } \left(\frac{V_r}{L_r}\right) = 0{,}383 \text{ moli abur/mol ulei.}$$

Problema poate fi soluționată și grafic (fig. 6).

Limita superioară a dreptelor de operație are panta egală cu 2,61, numai dacă $X_1 > X'$.

Dacă $X_1 < X'$, dreapta limită se obține unind punctul Q cu punctul de pe curba de echilibru care are abscisa egală cu X_1.

Din (a) și (b) rezultă că $X' = \sqrt{\dfrac{pX_2}{p_A-p}}$.

Deci $X' = 0{,}047$.

$\left(\frac{L_r}{V_r}\right)_{maxim} = 2{,}61$ numai dacă $X_1 > X' = 0{,}047$.

2. Ecuaţia (73), transformată cu ajutorul variabilelor X şi Y, devine, în cazul contracurentului

$$\frac{dV_rY}{dz} = \frac{dL_rX}{dz} = -N_0 a S. \tag{75}$$

Prin integrarea relaţiilor (75) se obţine :

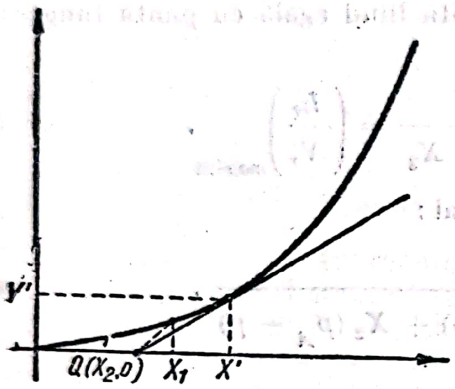


Fig. 6. Rezolvarea grafică a problemei de desorbţie.

$$l_0 = \frac{V_r}{aS}\int_{Y_1}^{Y_2}\frac{dY}{N_0} = \frac{L_r}{aS}\int_{X_1}^{X_2}\frac{dX}{N_0}, \tag{76}$$

l_0 fiind înălţimea turnului (coloanei) cu umplutură.

Discuţia ecuaţiei de separare (76) este natural să se facă după expresia pe care o are transportul N_0 în diversele cazuri.

a) In cazul particular al rectificării în coloane cu umplutură, când $l_A/l_B \approx 1$, coeficienţii de transport devin independenţi de concentraţii şi debitul de vapori V şi de lichid L este constant. Alegând V şi L ca mărimi de referinţă, rezultă

$$V_r = V, L_r = L, X = x \text{ şi } Y = y.$$

Transportul N_0 este dat de relaţiile :

$$-N_0 = k_V p\,(y_i - y) = k_L\,C_{0,L}\,(x - x_i) = k'_V\,(y_i - y) = k'_L\,(x - x_i). \tag{77}$$

Fie y^* şi x^* fracţiile molare ale unor vapori şi ale unui lichid în echilibru termodinamic cu lichidul şi vaporii cu fracţiile molare x şi y. In intervalul $P_1\,(x^*, y)$, $P_2\,(x.\ y^*)$, curba de echilibru va fi aproximată, prin dreapta

$$y_i = mx_i + n \tag{78}$$

Din ecuaţiile (77) şi (78) rezultă :

$$-N_0 = \frac{x - x_i}{\frac{1}{k'_L}} = \frac{y_i - y}{\frac{1}{k'_V}} = \frac{x_i - x^*}{\frac{1}{mk'_V}} = \frac{y^* - y_i}{\frac{m}{k'_L}} =$$

$$= \frac{x - x^*}{\frac{1}{k'_L} + \frac{1}{mk'_V}} = \frac{y^* - y}{\frac{1}{k'_V} + \frac{m}{k'_L}} = K'_V\,(y^* - y) = K'_L\,(x - x^*). \tag{79}$$

Ecuaţia (76) devine :

$$l_0 = \frac{V}{aSk'_V}\int_{y_2}^{y_1}\frac{dy}{y_i - y} = \frac{L}{aSk'_L}\int_{x_2}^{x_1}\frac{dx}{x - x_i} = \frac{V}{aS}\int_{y_2}^{y_1}\frac{dy}{K'_V(y^* - y)} =$$

$$= \frac{I.}{aS}\int_{x_2}^{x_1}\frac{dx}{K'_L\,(x - x^*)}. \tag{80}$$

Fracțiile molare dela interfață x_i și y_i pot fi determinate grafic, ele fiind date de intersecția curbei de echilibru cu dreapta

$$(y_i - y) = -\frac{k'_L}{k'_V}(x_i - x).$$

In fig. 7, MN reprezintă dreapta de operație și AB dreapta

$$y_i = y - \frac{k'_L}{k'_V}(x_i - x).$$

Ducând o dreaptă de pantă $-\frac{k'_L}{k'_V}$ prin punctul A de coordonate x, y, care se găsește pe curba de operație, se obține x_i și y_i la intersecția cu curba de echilibru.

Inlocuind pe K'_V în ecuația (80) cu expresia sa din ecuația (79), se obține :

$$l_0 = \frac{V}{a S k'_V}\int_{y_2}^{y_1}\frac{dy}{y^* - y} + \frac{V}{a S k'_L}\int_{y_2}^{y_1}\frac{m\,dy}{y^* - y}, \qquad (81)$$

unde m este funcție de y. Reprezentarea grafică a lui m se poate obține prin următorul procedeu : fiecărui punct de pe curba de operație i se atașează două puncte pe curba de echilibru ; un punct situat pe aceeași verticală și un punct situat pe aceeași orizontală. Mărimea m este panta dreptei care trece prin cele două puncte atașate.

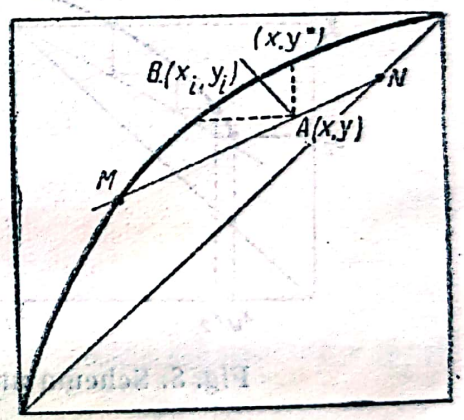


Fig. 7. Determinarea grafică a fracțiilor molare dela interfețe.

Cele două integrale care apar în ecuația (81) pot fi calculate grafic.

Ecuația (81) poate fi utilizată și pentru determinarea experimentală a celor doi coeficienți de transport de materie. Este suficient să se lucreze cu două înălțimi de umplutură diferite, cu aceleași substanțe, în aceleași condiții hidrodinamice, pentru ca să se obțină două ecuații, din care să se deducă cei doi coeficienți de transport de materie k'_V și k'_L.

In cele ce urmează, curba de echilibru va fi aproximată printr'o linie frântă, fiecare segment de dreaptă corespunzând intervalului dintre două talere teoretice succesive.

Integrând în intervalul dintre fracțiile molare x corespunzătoare la două talere teoretice succesive (talerele vor fi numărate de jos în sus), se obține :

$$\int_{n-1}^{n}\frac{dy}{y^* - y} = \frac{1}{\frac{m'}{R} - 1}\ln\frac{m'}{R},$$

m' fiind panta segmentului de dreaptă care aproximează curba de echilibru.

In intervalul dintre două talere teoretice, m variază între două valori succesive ale lui m' (m' fiind pantele segmentelor de dreaptă care alcătuesc linia frântă). Dacă cele două valori succesive nu diferă prea mult, m

poate fi înlocuit în ecuația (81) cu media aritmetică a celor două valori m'. (In legătură cu notațiile se precizează că se va nota cu m'_{j+1} panta dreptei dintre talerele j și $j+1$).

Ecuația (81) devine:

$$l_0 = \frac{V}{a\,S\,k'_V}\sum_{j=1}^{n-1}\frac{1}{\frac{m'_{j+1}}{R}-1}\ln\frac{m'_{j+1}}{R} + \frac{V}{a\,S\,k'_L}\sum_{j=1}^{n-1}\frac{1}{2}\,\frac{m'_{j+1}+m'_j}{\frac{m'_{j+1}}{R}-1}\ln\frac{m'_{j+1}}{R} =$$

$$= \sum_{j=1}^{n-1}\frac{V}{a\,S}\left(\frac{1}{k'_V}+\frac{1}{2}\,\frac{m'_{j+1}+m'_j}{k'_L}\right)\frac{1}{\frac{m'_{j+1}}{R}-1}\ln\frac{m'_{j+1}}{R}. \qquad (82)$$

Expresia de sub semnul Σ corespunde unei înălțimi de umplutură care efectuează o separare egală cu aceea dintre două talere teoretice succesive (este vorba despre cele două puncte de pe curba de echilibru care corespund celor două talere teoretice). În literatură, o asemenea lungime se numește înălțime echivalentă unui taler teoretic. Această lungime se va nota cu I.E.T.T. Formula stabilită mai sus arată că I.E.T.T. depinde prin intermediul lui m', de poziția talerului teoretic.

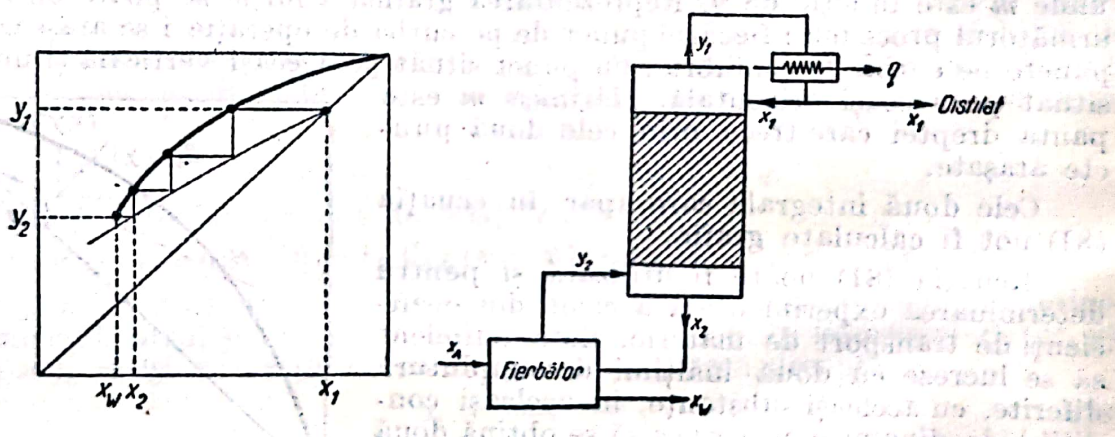


Fig. 8. Schema unei coloane de rectificare cu umplutură.

In fig. 8 este prezentată schematic o coloană de rectificare cu umplutură. In diagrama din stânga a fost pusă în evidență linia frântă care aproximează curba de echilibru.

In cazul când căldurile de vaporizare ale celor doi componenți sunt mult diferite, calculul coloanelor de distilare cu umplutură se complică, datorită faptului că L și V nu mai sunt constante și coeficienții de transport de materie încep să depindă de concentrații.

b) In cazul absorbției sau al desorbției, transportul de masă este dirijat într'un singur sens și coeficienții de transport depind de concentrații.

$$N_0 = \frac{DC_0}{z_0^*}\ln\frac{y_{B,i}}{y_B} = \frac{DC_0}{z_0^*}\ln\frac{1-y_i}{1-y} = k_V\,p\,(y-y_i) =$$

$$= \frac{D_L C_{0,L}}{z^*_{0,L}}\ln\frac{1-x}{1-x_i}. \qquad (83)$$

Indicele L se referă la lichid.
Se reamintește că

$$\frac{DC_0}{z_0^*} = k_V p \frac{(1-y_i)-(1-y)}{\ln \frac{1-y_i}{1-y}} = k_V p_{B,m}. \tag{84}$$

Rezultatele experimentale arată că, în coloana cu umplutură,

$$k_V p_{B,m} \sim V^{0,8}.$$

Se poate considera deci că raportul $k_V p_{B,m}/V$ este aproximativ constant prin coloană.

Din ecuația (84) rezultă același lucru și pentru $D C_0/z_0^* V$. Ecuația (75) devine:

$$-V_r \frac{dY}{dz} = a S \frac{DC_0}{z_0^*} \ln \frac{1-y_i}{1-y}. \tag{85}$$

Cum $Y = y/(1-y)$, $dY = dy/(1-y)^2$; prin urmare,

$$-\frac{dy}{dz} = \frac{a S D C_0}{z_0^* \frac{V_r}{1-y}} (1-y) \ln \frac{1-y_i}{1-y}. \tag{86}$$

Cum $V_r/(1-y) = V$, primul factor din membrul al doilea este aproximativ constant.

Din ecuația (86) rezultă:

$$l_0 = \frac{z_0^* V}{a S D C_0} \int_{y_2}^{y_1} \frac{d \ln (1-y)}{\ln \frac{1-y_i}{1-y}}. \tag{87}$$

Fracția molară dela interfață y_i se determină grafic, intersectând două curbe; curba

$$\frac{DC_0}{z_0^*} \ln \frac{1-y_i}{1-y} = \frac{D_2 C_{0,L}}{z_{0,L}^*} \ln \frac{1-x}{1-x_i}, \tag{88}$$

care trece prin punctul de coordonate x, y de pe curba de operație, și curba de echilibru. (Reprezentarea curbei de echilibru în coordonate $\ln(1-y_i)$, $\ln(1-x_i)$ și intersectarea ei cu dreapta, în aceleași coordonate (88), poate contribui la simplificarea calculului).

Este de remarcat că factorul aproximativ constant

$$\frac{z_0^* V}{a S D C_0} = \frac{V}{a S k_V p_{B,m}} = h_V$$

are dimensiunea unei lungimi și reprezintă înălțimea unui turn de absorbție pentru care integrala este egală cu unitatea. Deaceea, această „lungime" a fost numită „înălțimea unei unități de transport", S'a atribuit lui h indicele

V, pentru a sublinia faptul că în integrala din relaţia (87) apare fracţia molară în vapori.

Prin urmare:

$$l_0 = h_V \int_{y_2}^{y_1} \frac{\mathrm{d} \ln (1-y)}{\ln \dfrac{1-y_i}{1-y}}. \tag{89}$$

Înălţimea unei unităţi de transport prezintă, faţă de coeficientul de transport, avantajul că este aproximativ constantă prin coloană.

Dacă $y_i \ll 1$, el poate fi neglijat în comparaţie cu 1 în ecuaţia (89); prin integrare, se obţine

$$l_0 = h_V \ln \frac{\ln (1-y_2)}{\ln (1-y_1)}. \tag{89 a}$$

Dacă y şi y_i sunt destul de mici, din desvoltarea în serie a lui $\ln \dfrac{1-y_i}{1-y}$ se poate reţine primul termen

$$\ln \frac{1-y_i}{1-y} = \ln \left(1 + \frac{y-y_i}{1-y}\right) \approx \frac{y-y_i}{1-y}.$$

Ecuaţia (89) devine:

$$l_0 = h_V \int_{y_1}^{y_2} \frac{\mathrm{d}y}{y-y_i}. \tag{89 b}$$

Prin analogie,

$$l_0 = h_L \int_{x_2}^{x_1} \frac{\mathrm{d} \ln (1-x)}{\ln \dfrac{1-x}{1-x_i}}, \tag{90}$$

unde $h_L = L/a\,S\,k_L C_{B,m}$ este înălţimea unei unităţi de transport corespunzătoare fazei lichide.

Dacă x_i şi x sunt mici, se reţine numai primul termen al desvoltării în serie a lui $\ln \dfrac{1-x}{1-x_i}$; se obţine:

$$l_0 = h_L \int_{x_1}^{x_2} \frac{\mathrm{d}x}{x_i - x}. \tag{90 a}$$

Exemplu. (după Badger şi Mc. Cabe [1]). Intr'un turn de absorbţie, cu umplutură, se absoarbe apa din aer cu ajutorul unei soluţii de hidroxid de sodiu. Aerul pătrunde în turn cu o umiditate de 0,012 kg/kg de aer uscat şi părăseşte turnul

[1]) Badger W. L., Mc. Cabe W., Elemente der Chemie — Ingenieur Technik, Berlin, 1932.

cu 0,004 kg/kg aer uscat. Soluţia pătrunde în turn cu o concentraţie de 50 % hidroxid de sodiu şi-l părăseşte cu o concentraţie de 25 %. Temperatura se va lua de 20°C.

Înălţimea acestui turn trebue astfel mărită, încât umiditatea cu care aerul îl va părăsi să fie micşorată până la 0,002 kg/kg aer uscat. Cu ce procentaj trebue mărită înălţimea turnului?

Curba $y_i = f(x')$ din fig. 9 este curba de echilibru.

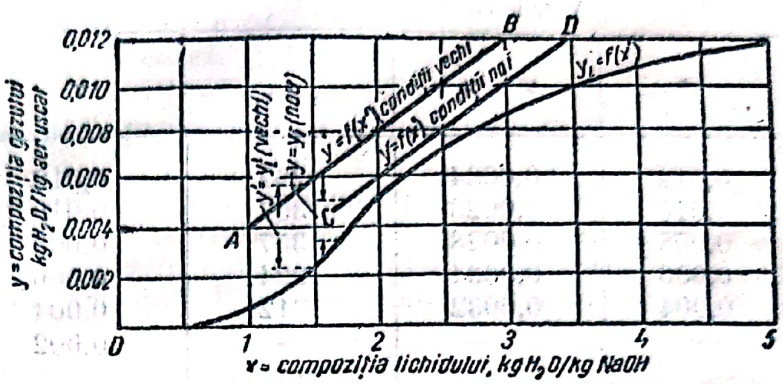


Fig. 9.

Deoarece fracţiile molare y şi x sunt mici, se utilizează ecuaţiile (89 b) şi (90 b), în care fracţiile molare pot fi înlocuite cu rapoartele molare corespunzătoare. (Rapoartele molare Y şi X sunt practic egale cu y şi x, când y şi x sunt destul de mici). Cum dela mărimile y' şi x' se trece la rapoartele molare corespunzătoare Y şi X, prin înmulţire cu raportul greutăţilor moleculare respective, ecuaţia (89 b) se poate scrie:

$$l_0 = h_V \int_{y'_1}^{y'_2} \frac{dy'}{y' - y'_i}.$$

In cazul acestei probleme, solubilitatea apei în soluţia de hidroxid de sodiu fiind mare, filmul gazos este determinant pentru rezistenţa opusă transportului de materie, astfel încât $x' \approx x'_i$. Diferenţa $y' - y'_i$ se măsoară pe verticala coborîtă din punctul de coordonate y' şi x'.

x' şi y' la cele două capete ale coloanei sunt:

$$x'_1 = 50/50 = 1 \text{ kg } H_2O/\text{kg NaOH},$$

$$y'_1 = 0{,}004 \text{ kg } H_2O/\text{kg aer uscat.}$$

$$x'_2 = \frac{75}{25} = 3 \text{ kg apă/kg NaOH};$$

$$y'_2 = 0{,}012 \text{ kg apă/kg aer uscat.}$$

Dreapta AB este dreapta de operaţie pentru funcţionarea în condiţiile indicate iniţial. Pentru noile condiţii, dreapta de operaţie trece prin punctul C (1, 0,002) cu aceeaşi pantă ca şi înainte. Pentru concentraţia soluţiei de hidroxid de sodiu care părăseşte turnul se obţine 3,5 kg apă/kg hidroxid de sodiu (22,2 % NaOH).

Cum înălţimea unei unităţi de transport nu variază prea mult,

$$\frac{l_0}{l_{0\ iniţial}} = \frac{\int_{0{,}002}^{0{,}012} \frac{dy'}{y' - y'_i}}{\int_{0{,}004}^{0{,}012} \frac{dy'}{y' - y'_i}}.$$

Cele două integrări vor fi efectuate grafic. (Se reprezintă grafic $1/(y' - y_i')$ funcție de y' și se planimetrează aria obținută).

Vechile condiții			Noile condiții		
y'	$y' - y_i'$	$\frac{1}{y' - y_i'}$	y'	$y' - y_i'$	$\frac{1}{y' - y_i'}$
0,012	0,0034	292	0,012	0,0023	435
0,010	0,0028	357	0,010	0,0014	715
0,008	0,0028	357	0,008	0,00085	1 175
0,006	0,0034	294	0,006	0,00085	1 175
0,004	0,0032	312	0,004	0,0014	714
—	—	—	0,002	0,0012	834

Curbele $1/(y' - y_i') = f(y')$ sunt reprezentate în fig. 10.

Se obține:

$$\frac{l_0}{l_{0,initial}} = \frac{8,76}{2,60} = 3,37.$$

Vechea înălțime trebue mărită cu 237%.

3. Pentru coeficienții de transport de materie în coloane cu umplutură, Casatchin[1]) recomandă formulele empirice:

$$\frac{k_V \, d \, p_{B,m}}{D_V C_0} = 0,066 \left(\frac{4 w_m}{a \nu_V}\right)^{0,8} \cdot \left(\frac{\nu_V}{D_V}\right)^{1/3} \tag{91}$$

și

$$\frac{k_L}{D_L} \cdot \frac{\nu_L^{2/3}}{g^{1/3}} = 0,00595 \left(\frac{4 w_m'}{a \nu_L}\right)^{2/3} \cdot \left(\frac{\nu_L}{D_L}\right)^{1/3}, \tag{92}$$

în care:

d este diametrul umputurii;

$w_m = \frac{G_V}{\gamma_V}$;

G_V — debitul de vapori pe unitatea de suprafață;
γ_V — greutatea specifică a vaporilor;
ν_V — viscozitatea cinematică a vaporilor;
D_V — coeficientul de difuziune al vaporilor;
a — suprafața pe care o prezintă umplutura pe unitatea de volum:

$w_m' = \frac{G_L}{\gamma_L}$;

[1]) Casatchin A. G., Procese și aparate principale din tehnologia chimică. Editura Tehnică 1953.

G_L — debitul de lichid pe unitatea de suprafaţă;
γ_L — greutatea specifică a lichidului;
ν_L — viscozitatea cinematică a lichidului;
D_L — coeficientul de difuziune al lichidului;
g — acceleraţia pământească.

TRANSPORTUL DE MATERIE IN VID ÎNAINTAT

Se numeşte vid înaintat vidul la care drumul liber mijlociu al moleculelor este mai mare decât distanţa determinantă pentru un anumit fenomen. In cazul transportului de materie dela suprafaţa caldă la suprafaţa rece, în condiţiile distilării moleculare, drumul liber mijlociu este mai mare decât distanţa dintre suprafeţe.

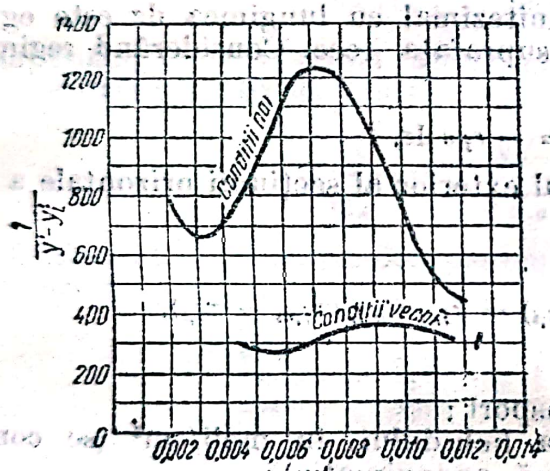


Fig. 10.

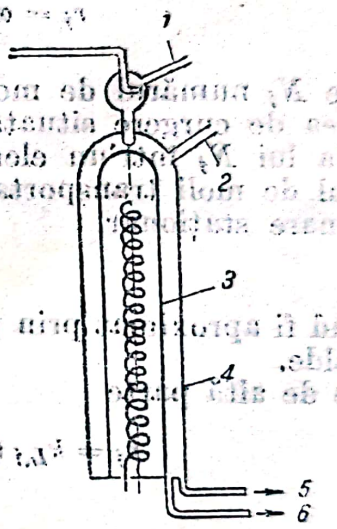


Fig. 11. Vaporizarea unui lichid pe o suprafaţă încălzită: 1 — pompă de vid; 2 — vid înaintat; 3 — suprafaţă caldă; 4 — suprafaţă rece; 5 — distilat; 7 — reziduu

Se va considera vaporizarea unui lichid care curge într'un film subţire pe o suprafaţă încălzită, distanţa dintre această suprafaţă şi suprafaţa de condensare fiind mai mică decât drumul liber mijlociu al moleculelor (fig. 11). Motive care au fost discutate în altă parte [1]) cer ca distanţa dintre suprafeţe să nu fie sub 1 cm [2]). Presiunea la care drumul liber mijlociu este de acest ordin de mărime se găseşte între 10^{-3} şi 10^{-4} mm col. Hg.

Dacă vidul este destul de înaintat, viteza de vaporizare de pe suprafaţa liberă a lichidului devine efectul determinant pentru viteza de transport. Ea este dată de ecuaţia:

$$r_j = \alpha_j 5{,}83 \cdot 10^{-2} p_{j,i} \sqrt{\frac{1}{M_j T}} \text{ moli/cm}^2 \cdot \text{s}, \qquad (93)$$

[1]) Se va vedea secţiunea „Tehnica vidului".
[2]) Distanţa dintre suprafeţe este cuprinsă, în general între 1 şi 3 cm.

în care :

$p_{j,i}$ este tensiunea de vapori a componentului j, în mm col. Hg;
M_j — greutatea moleculară a componentului j;
T — temperatura absolută, în °K;
α_j — un coeficient subunitar.

Indicele i se referă la suprafața liberă.

Legea lui Raoult dă

$$p_{j,i} = P_j\, x_{j,i}, \tag{94}$$

unde :

P_j este tensiunea de vapori a componentului j pur, în mm col. Hg;
$x_{j,i}$ — fracția molară a aceluiași component.

Deci

$$r_j = \alpha_j \cdot 5{,}83 \cdot 10^{-2}\, P_j\, x_{j,i} \sqrt{\frac{1}{M_j T}}. \tag{95}$$

Fie N_j numărul de moli de component j care trec într'o secundă prin secțiunea de curgere situată la distanța z dela intrarea lichidului în sistem. Variația lui N_j într'un element infinitezimal cu lungimea dz este egală cu numărul de moli transportați către suprafața rece. Considerând regimul de funcționare staționar,

$$dN_j = -\, r_j\, s\, dz, \tag{96}$$

s putând fi aproximat prin perimetrul exterior al secțiunii orizontale a suprafeței calde.

Pe de altă parte

$$r_j = k_{L,j}\,(C_{j,m} - C_{j,i}) = k_{L,j}\, C_{0,L}\,(x_{j,m} - x_{j,i}), \tag{97}$$

unde :

$k_{L,j}$ este un coeficient de transport;
$C_{0,L}$ — concentrația totală a lichidului, în moli/cm^3 (se consideră constantă într'o primă aproximație);
$C_{j,i}$ — concentrația componentului j la suprafața liberă a lichidului;
$x_{j,i}$ — fracția molară corespunzătoare;
$C_{j,m}$ — concentrația medie de amestec;
$x_{j,m}$ — fracția molară corespunzătoare.

Se reamintește definiția concentrației medii de amestec :

$$\delta\, w_m C_{j,m} = \int_0^{\delta} w C_j\, dy,$$

unde :

w este viteza la distanța y de suprafață;
δ — grosimea filmului de lichid;
w_m — viteza medie.

Coeficientul de transport $k_{L,j}$ depinde de z.

Eliminând pe $x_{j,i}$ între ecuațiile (95) și (97), se obține :

$$r_j = \frac{x_{j,m}}{\dfrac{1}{k_{L,j}\, C_{0,L}} + \dfrac{\sqrt{M_j T}}{\alpha_j \cdot 5{,}83 \cdot 10^{-2}\, P_j}}. \tag{98}$$

Cum $x_{j,m} = \frac{N_j}{\Sigma N_j}$, ecuația (96) devine:

$$\frac{dN_j}{dz} = -\frac{s}{\frac{1}{k_{L,j}\,C_{0,L}} + \frac{\sqrt{M_j T}}{\alpha_j\, 5{,}83\cdot 10^{-2}\, P_j}} \cdot \frac{N_j}{\Sigma N_j} \quad (j = 1,2,\ldots, m) \qquad (99)$$

Fie k și k' doi componenți ai amestecului. Impărțind ecuațiile care le corespund se obține:

$$\frac{dN_k}{dN_{k'}} = \beta_{kk'}\,\frac{N_k}{N_{k'}}, \qquad (100)$$

unde

$$\beta_{kk'} = \frac{\frac{1}{k_{L,k'}C_{0,L}} + \frac{\sqrt{M_{k'}T}}{\alpha_{k'}\,5{,}83\cdot 10^{-2}\,P_{k'}}}{\frac{1}{k_{L,k}C_{0,L}} + \frac{\sqrt{M_k T}}{\alpha_k\cdot 5{,}83\cdot 10^{-2}\,P_k}}.$$

Presupunând, într'o primă aproximație, că $\beta_{kk'}$ este constant, prin integrarea ecuației (100) se obține:

$$\frac{N_k}{N_{k,0}} = \left(\frac{N_{k'}}{N_{k',0}}\right)^{\beta_{kk'}}, \qquad (101)$$

indicele 0 fiind atribuit mărimilor pentru $z = 0$.

In consecință,

$$\sum_{j=1}^{m} N_j = \sum_{j=1}^{m} N_{j,0}\left(\frac{N_{k'}}{N_{k',0}}\right)^{\beta_{j,k'}} \qquad (102)$$

și

$$\frac{dN_{k'}}{dz} = -\frac{s}{\frac{1}{k_{L,k'}\,C_{0,L}} + \frac{\sqrt{M_{k'}T}}{\alpha_{k'}\,5{,}83\cdot 10^{-2}\,P_{k'}}} \cdot \frac{N_{k'}}{\sum_{j=1}^{m} N_{j,0}\left(\frac{N_{k'}}{N_{k',0}}\right)^{\beta_{j,k'}}}. \qquad (103)$$

Pentru integrarea ecuației (103) se aproximează $k_{L,k'}$, care este funcție de z, prin valoarea sa medie $\overline{k}_{L,k'}$; $(z_0\,\overline{k}_{L,k'} = \int_0^{z_0} k_{L,k'}\,dz)$.

Soluția ecuației diferențiale (103), care pentru $z = 0$, duce la $N_{k'} = N_{k',0}$, este:

$$z = \frac{\frac{1}{\overline{k}_{L,k'}\,C_{0,L}} + \frac{\sqrt{M_{k'}T}}{\alpha_{k'}\cdot 5{,}83\cdot 10^{-2} P_{k'}}}{s} \sum_{j=1}^{m} \frac{N_{j,0}}{\beta_{j,k'}}\left[1 - \left(\frac{N_{k'}}{N_{k',0}}\right)^{\beta_{j,k'}}\right]. \qquad (104)$$

Ordinul de mărime al lui z poate fi obținut neglijând mărimile $\frac{1}{k_{L,j}\,C_{0,L}}$ și considerând $\alpha_j = 1$.

Calculul grosimii filmului δ, în funcție de N_k', se face pornind dela relațiile :

$$\sum_{j=1}^{m} N_j = \sum_{j=1}^{m} N_{j,0} \left(\frac{N_k'}{N_{k',0}} \right)^{\beta_{j,k'}} = C_{0,L}\, w_m\, \delta, \qquad (105)$$

unde w_m este viteza medie ($\delta\, w_m = \int_0^\delta w\, dy$).

Viteza fiind mică, se pot neglija forțele de inerție în comparație cu cele de frecare, astfel încât din ecuația de mișcare rămâne :

$$g + \nu \left(\frac{\partial^2 w}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 w}{\partial z^2} \right) = 0.$$

Cum

$$\frac{\partial^2 w}{\partial z^2} \ll \frac{\partial^2 w}{\partial y^2},$$

se obține

$$g + \nu \frac{d^2 w}{dy^2} = 0,$$

care, împreună cu condițiile la limită $w = 0$ pentru $y = 0$ și $dw/dy = 0$ pentru $y = \delta$, conduce la

$$\frac{\frac{w}{g\delta^2}}{\nu} = -\frac{1}{2}\left(\frac{y}{\delta}\right)^2 + \left(\frac{y}{\delta}\right).$$

Pentru viteza medie se obține : $w_m = \frac{1}{\delta}\int_0^\delta w dy = \frac{g}{3\nu}\delta^2$. Inlocuind în ecuația (105) rezultă :

$$\delta = \sqrt[3]{\sum_{j=1}^{m} \frac{3\nu}{g} \frac{N_{j,0}}{C_{0,L}} \left(\frac{N_k'}{N_{k',0}} \right)^{\beta_{k',j}}}. \qquad (106)$$

CALCULUL COEFICIENȚILOR DE DIFUZIUNE

Coeficientul de difuziune pentru interdifuziunea a două gaze poate fi calculat cu ajutorul următoarei formule semiempirice :

$$D = 0{,}0043 \frac{T^{3/2}}{p\left(V_A^{1/3} + V_B^{1/3}\right)^2} \sqrt{\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}},$$

unde :

D este constanta de difuziune, în cm²/s ;
T — temperatura, în °K ;
M_A, M_B — greutățile moleculare ale celor doi componenți ;
p — presiunea totală, în Atm ;
V_A, V_B — volumele moleculare ale celor doi componenți la temperatura de fierbere normală, în cm³/mol :

Volumele moleculare pot fi apreciate, pentru molecule complexe, ca suma volumelor atomice (regula de adunare a lui K o p p).

Tabela 1

Volume atomice ale moleculelor complexe

Hidrogen 3,7	Oxigen în :	Sulf 25,6
Clor . 24,6	aldehide și cetone . . 7,4	Azot în :
Brom . 27,0	esteri metilici 9,1	legătură dublă . . . 15,6
Iod . . 37,0	eteri metilici 9,9	amine primare . . . 10,5
Carbon . 14,8	esteri și eteri superiori 11,0	amine secundare . . . 12,0
	acizi 12,0	pentru un inel benzenic se va scădea . 15
		pentru un inel naftenic 30

Exemplu. Să se calculeze constanta de difuziune a alcoolului etilic în aer, la temperatura de 0°C și la presiunea atmosferică.

Utilizând regula de adunare a lui Kopp se obține, pentru alcoolul etilic,

$$V_A = 2 \times 14{,}8 + 6 \times 3{,}7 + 7{,}4 = 59{,}2.$$

Pentru aer, $V_B = 29{,}9$ (din tabela 2).

$$D = 0{,}0043 \frac{273^{3/2}}{[59{,}2^{1/3} + 29{,}9^{1/3}]^2} \sqrt{\frac{1}{46} + \frac{1}{29}} = 0{,}093 \text{ cm}^2/\text{s}.$$

Tabela 2

Volumele moleculare ale gazelor simple

H_2	14,3	CO	30,7	N_2O	36,4	COS	51,5
O_2	25,6	CO_2	34,0	NH_3	25,8	Cl_2	48,4
N_2	31,2	SO_2	44,8	H_2O	18,9	Br_2	53,2
Aer	29,9	NO	23,6	H_2S	32,9	J_2	71,5

Pentru gaze, coeficienții de difuziune sunt cuprinși, în general, între 0,05 și 10 cm^2/s.

Calculul coeficientului de difuziune în faza lichidă poate fi făcut prin intermediul grupului $F = T/D\eta$, care este aproape independent de temperatură [1]) T este temperatura absolută, η viscozitatea dinamică, în centipoise și D coeficientul de difuziune, în cm^2/s. Pentru un anumit solvent, F depinde de volumul molecular V al substanței disolvate. F poate fi determinat cu ajutorul curbelor din fig. 12.

Fiecare solvent este caracterizat prin factorul de solvent Φ. Pentru apă $\Phi = 1$, pentru alcool metilic $\Phi = 0{,}82$ și pentru benzen $\Phi = 0{,}70$. Pentru ceilalți solvenți, în lipsa datelor experimentale, se va lua $\Phi = 0{,}90$.

Exemplu. Să se aprecieze coeficientul de difuziune al acidului acetic în apă la temperatura de 10°C.

$$\eta = 1{,}310 \text{ cP}.$$

$$V = 14{,}8 \cdot 2 + 4 \cdot 3{,}7 + 2 \cdot 12 = 68{,}4.$$

[1]) Wilke C. R., Chem. Eng. Progr., 45, 218 (1949),

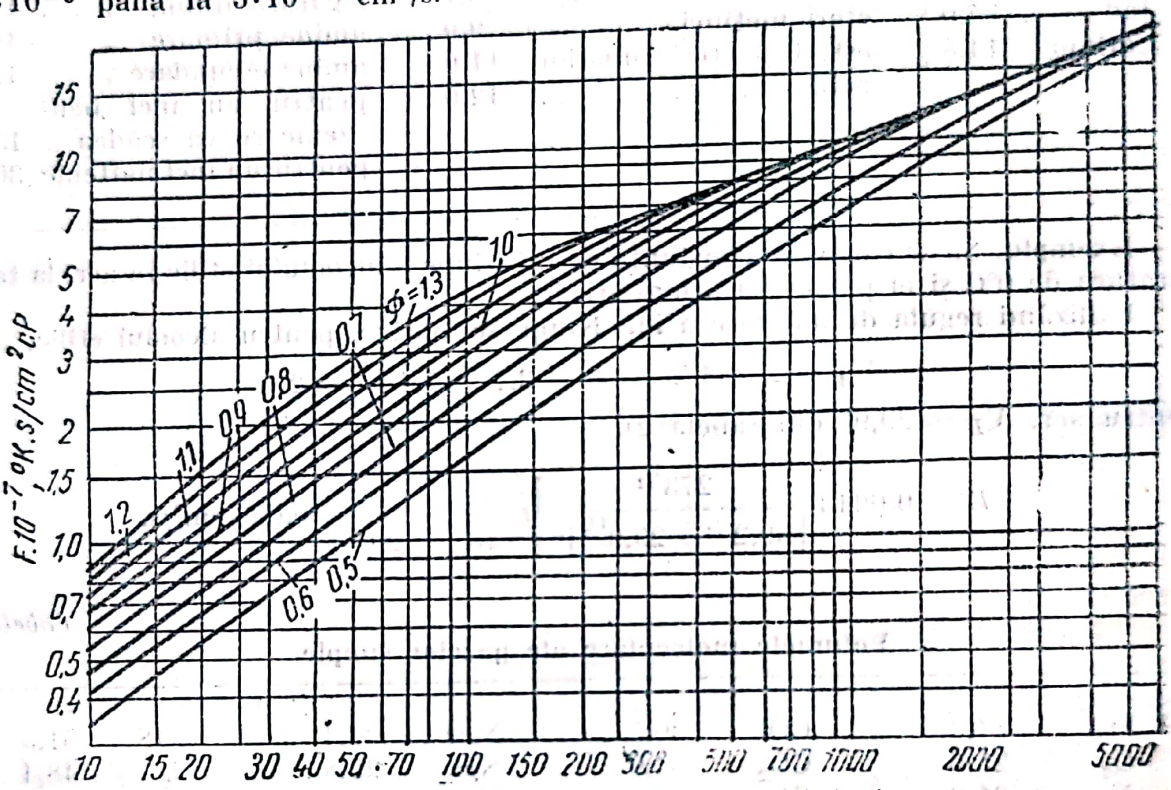
Φ fiind egal cu 1, se obține:

$$F \cdot 10^{-7} = 2{,}56 = \frac{T}{D\eta}, \ ^\circ\text{K} \cdot \text{s/cm}^2 \cdot \text{cP}$$

de unde:

$$D = 0{,}9 \cdot 10^{-5} \ \text{cm}^2/\text{s}.$$

Pentru lichide, coeficienții de difuziune se găsesc, în general, în intervalul dela $0{,}3 \cdot 10^{-5}$ până la $5 \cdot 10^{-5}$ cm^2/s.



Volumul molecular al substanței dizolvate

Fig. 12. Curbe pentru determinarea lui F.

XXIII. ABSORBȚIA GAZELOR

INTRODUCERE

In secțiunea „Absorbția gazelor" sunt studiate fenomenele de transport de materie care au loc atunci când un gaz este pus în contact cu un lichid.

După cum transportul se face din faza gazoasă către faza lichidă, sau invers, procesul se numește *absorbție* sau *desorbție*.

Sensul în care se face transportul este determinat, la temperatură și la presiune dată, de compoziția celor două faze. In condiții constante de presiune și de temperatură, compozițiile celor două faze nu sunt independente și coexistența a două faze este posibilă numai pentru compoziții

determinate. Când componentul solubil are, în faza gazoasă, o concentrație mai mare decât cea corespunzătoare echilibrului față de faza lichidă cu care este pus în contact, transportul acestui component se face din faza gazoasă către faza lichidă. Fenomenul invers are loc atunci când concentrația fazei lichide în component solubil este mai mare decât concentrația de echilibru față de faza gazoasă.

In aplicațiile industriale ale absorbției gazelor se supun, de cele mai multe ori, absorbției, amestecuri de gaze și nu gaze pure. Dacă lichidul este ales în mod corespunzător și componenții amestecului de gaze au solubilități diferite în acest lichid, absorbția este selectivă față de componentul cel mai solubil. Prin desorbție se obține un gaz mai bogat în gaz solubil decât gazul inițial, efectul de concentrare fiind cu atât mai puternic, cu cât diferența de solubilitate între componenți este mai mare.

Din aceste considerații rezultă că absorbția poate fi considerată un procedeu de bază pentru separarea gazelor. Separarea gazelor prin absorbție se efectuează în scopul izolării componentului mai solubil, — printr'o absorbție urmată de desorbție — sau urmărește îndepărtarea unui anumit component nedorit din amestecul de gaze. pe baza solubilității lui într'un absorbent adecvat — (purificarea sau spălarea gazului). Și în acest caz, absorbția este urmată de desorbție. pentru recuperarea solventului și recircularea lui.

Studiul absorbției gazelor cuprinde următoarele faze :

1. Cercetarea echilibrului de absorbție adică stabilirea legilor care guvernează atingerea unei stări de echilibru pentru un sistem gaz-lichid dat, în funcție de mărimile care influențează fenomenul : presiunea, temperatura, compoziția unei faze.

2. Cercetarea cineticei absorbției, adică stabilirea legilor care determină viteza procesului pentru un sistem gaz-lichid dat, în funcție de mărimile care influențează feńomenul : depărtarea de starea de echilibru, suprafața de contact între cele două faze.

3. Descrierea aparaturii industriale pentru absorbția gazelor.

ECHILIBRUL DE ABSORBȚIE

Echilibrul de absorbție este supus legii fazelor :

$$n + f = c + 2 \qquad (1)$$

In cazul unui sistem format din solvent, gaz solubil și gaz inert, numărul componenților, c, este 3 și numărul fazelor, r, este 2. Rezultă numărul gradelor de libertate : $f = 3 + 2 - 2 = 3$.

Aceste grade de libertate sunt : presiunea, temperatura și compoziția unei faze.

Legile lui Raoult și Henry exprimă relațiile cantitative care leagă presiunea și compoziția fazei gazoase de compoziția fazei lichide la temperatură constantă, stabilind o relație de proporționalitate între presiunea parțială a componentului solubil în faza gazoasă și fracția lui molară în faza lichidă :

$$p_g = kx_g \qquad (2)$$

unde :

p_g este presiunea parțială a componentului solubil în faza gazoasă ;
x_g — fracția molară a componentului solubil în faza lichidă ;
k — constanta de proporționalitate.

Constanta lui Henry pentru

Gazul	Constanta lui					
	0°C	5°C	10°C	15°C	20°C	25°C
Acetilenă . . . . . $10^{-3} \cdot H$	0,72	0,84	0,96	1,08	1,21	1,33
Aer . . . . . $10^{-4} \cdot H$	4,32	4,88	5,49	6,07	6,64	7,20
Acid clorhidric . . H	2,43	2,51	2,59	2,67	2,75	2,83
Amoniac . . . . H	2,05	2,21	2,37	2,54	2,74	2,94
Azot . . . . . $10^{-4} \cdot H$	5,29	5,97	6,68	7,38	8,04	8,65
Bioxid de carbon $10^{-3} \cdot H$	0,728	0,876	1,04	1,22	1,42	1,64
Bioxid de sulf. . $10^{-1} \cdot H$	1,645	2,00	2,42	2,90	3,50	4,08
Brom. . . . . $10^{-2} \cdot H$	0,213	0,275	0,366	0,466	0,593	0,737
Clor . . . . . $10^{-2} \cdot H$	2,68	3,29	3,91	4,55	5,28	5,97
Etan . . . . . $10^{-4} \cdot H$	1,26	1,55	1,89	2,26	2,63	3,12
Etilenă . . . . . $10^{-3} \cdot H$	5,52	6,53	7,68	8,95	10,2	11,4
Hidrogen . . . . $10^{-4} \cdot H$	5,79	6,08	6,36	6,61	6,83	7,07
Hidrogen sulfurat $10^{-2} \cdot H$	2,68	3,15	3,67	4,23	4,83	5,45
Metan . . . . $10^{-4} \cdot H$	2,24	2,59	2,97	3,37	3,76	4,13
Oxid de carbon. . $10^{-4} \cdot H$	3,52	3,96	4,42	4,89	5,36	5,80
Oxigen . . . . . $10^{-4} \cdot H$	2,55	2,91	3,27	3,64	4,01	4,38

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 1

soluția unor gaze uzuale, în apă

Henry (H, în at)

30°C	35°C	40°C	45°C	50°C	60°C	70°C	80°C	90°C	100°C
1,46	—	—	—	—	—	—	—	—	—
7,71	8,23	8,70	9,11	9,46	10,1	10,5	10,7	10,8	10,7
2,90	2,95	2,99	3,00	3,01	2,95	—	—	—	—
3,17	—	—	—	—	—	—	—	—	—
9,24	9,85	10,4	10,9	11,3	12,0	12,5	12,6	12,6	12,6
1,86	2,09	2,33	2,57	2,83	3,41	—	—	—	—
4,79	5,60	6,52	7,53	8,60	11,0	13,7	16,8	19,75	—
0,905	—	1,33	—	1,91	2,51	3,21	4,04	—	—
6,60	7,28	7,90	8,45	8,90	9,62	9,80	9,60	9,50	—
3,42	3,83	4,23	4,63	5,00	5,65	6,23	6,61	6,87	6,92
12,7	—	—	—	—	—	—	—	—	—
7,29	7,42	7,51	7,60	7,65	7,65	7,61	7,55	7,51	7,45
6,09	6,76	7,45	8,14	8,84	10,3	11,9	13,5	14,4	14,8
4,49	4,86	5,20	5,51	5,77	6,26	6,66	6,82	6,92	7,01
6,20	6,59	6,96	7,29	7,61	8,21	8,45	8,45	8,46	8,46
4,75	5,07	5,35	5,63	5,88	6,29	6,63	6,87	6,99	7,01

Scanned with OKEN Scanner

Pentru a pune în evidență compoziția fazei gazoase, se transformă ecuația (2), înlocuind presiunea parțială p_g a componentului solubil în faza gazoasă prin produsul între presiunea totală și fracția molară a aceluiași component în faza gazoasă, conform legii lui Dalton :

$$Py_g = kx_g \tag{3}$$

unde :

P este presiunea totală în sistem ;

y_g — fracția molară a componentului solubil în faza gazoasă.

In sistemele în care componentul solubil are temperatura critică absolută T_c mai înaltă decât temperatura soluției, constanta de proporționalitate este presiunea de saturație a componentului în stare pură, la temperatura respectivă :

$$p_g = Py_g = P_0 x_g, \tag{4}$$

P_0 fiind presiunea de vapori a componentului pur.

Sub această formă, legea este cunoscută sub numele de legea lui Raoult.

Pentru sistemele în care temperatura soluției este mai înaltă decât temperatura critică a gazului, constanta de proporționalitate este H — constanta lui Henry.

$$p_g = Py_g = Hx_g \tag{5}$$

Constanta lui Henry variază cu natura gazului și a solventului. Pentru un sistem gaz-lichid dat, H variază cu temperatura și cu presiunea. Valoarea numerică a constantei lui Henry depinde de unitățile în care este exprimată, adică de modul de exprimare a presiunii și a concentrației. Dacă y și x sunt fracții molare, H are dimensiunile unei presiuni.

Legea lui Henry se aplică tot atât de bine componenților unui amestec de gaze ca și unui gaz pur, concentrația fiecărui gaz disolvat fiind, în conformitate cu legea, proporțională cu presiunea parțială a fiecăruia, și nu cu presiunea totală.

Atât legea lui Raoult, cât și legea lui Henry se referă la soluții ideale, pentrucă se bazează pe conceptul egalității forțelor de atracție intermoleculare lichid-gaz, lichid-lichid, gaz-gaz. In această ipoteză ieșirea moleculelor de gaz din soluție nu este stânjenită de prezența moleculelor de lichid și, cum rezultă din relația (2), depinde numai de concentrația gazului în soluție.

Soluțiilor reale li se aplică aceste legi cu precizie suficientă pentru calculele inginerești la concentrații mici și la presiuni subatmosferice. La presiuni mari, devierile dela aceste legi devin importante. In general, domeniul de aplicabilitate al legilor lui Raoult și Henry se suprapune cu domeniul de aplicabilitate al legii gazelor perfecte.

Schimbări moleculare ale solventului din cauza disolvării gazului — disociere, asociere, reacție chimică — determină abateri mari dela ambele legi.

Tabelele 1 — 6 conțin date asupra solubilității unor gaze uzuale, în apă. Definirea solubilității gazelor se face, în cele mai multe cazuri, prin indicarea constantei lui Henry la diverse temperaturi. Dacă nu se specifică presiunea gazului, se subînțelege că valorile date pentru H sunt valabile numai la presiuni subatmosferice. Pentru câteva gaze care se utilizează în tehnică la presiuni înalte sunt întocmite tabele speciale, care conțin date asupra solubilității în apă la aceste presiuni. Dacă în domeniul acestor presiuni legea lui Henry mai este valabilă, solubilitatea este exprimată tot în funcție de H. In caz contrar, se dau alte caracteristice : g gaz/100 g H_2O sau g gaz/l.

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 2

Solubilitatea amoniacului în apă

g NH_3 în 100 g apă	Presiunea parţială a NH_3 (mm col. Hg)							
	0°C	10°C	20°C	25°C	30°C	40°C	50°C	60°C
100	947	—	—	—	—	—	—	—
90	785	—	—	—	—	—	—	—
80	636	987	—	—	—	—	—	—
70	500	780	—	—	—	—	—	—
60	380	600	945	—	—	—	—	—
50	275	439	686	—	—	—	—	—
40	190	301	470	—	719	—	—	—
30	119	190	298	—	454	692	—	—
25	89,5	144	227	—	352	534	825	—
20	64	103,5	166	—	260	395	596	834
15	42,7	70,1	114	—	179	273	405	583
10	25,1	41,8	69,6	—	110	167	247	361
7,5	17,7	29,9	50,0	—	79,7	120	179	261
5	11,2	19,1	31,7	—	51,0	76,5	115	165
4	—	16,1	24,9	—	40,1	60,8	91,1	129,2
3	—	11,3	18,2	23,5	20,6	45	67,1	94,3
2,5	—	—	15,0	19,4	24,4	37,6	55,7	77,0
2	—	—	12,0	15,3	19,3	30,0	44,5	61,0
1,6	—	—	—	12,0	15,3	24,1	35,5	48,7
1,2	—	—	—	9,1	11,5	18,3	26,7	36,3
1,0	—	—	—	7,4	—	15,4	22,2	30,2
0,5	—	—	—	3,4	—	—	—	—

Tabela 3

Solubilitatea acidului clorhidric

g HCl în 100 g apă	Presiunea parţială a HCl (mm col. Hg)						
	0°C	10°C	20°C	30°C	50°C	80°C	110°C
78,6	510	840	—	—	—	—	—
66,7	130	233	399	627	—	—	—
56,3	29,0	56,4	105,5	188	535	—	—
47,0	5,7	11,8	23,5	44,5	141	623	—
38,9	1,0	2,27	4,90	9,90	35,7	188	760
31,6	0,175	0,43	1,00	2,17	8,9	54,5	253
25,0	0,0316	0,084	0,205	0,48	2,21	15,6	83
19,05	0,0056	0,016	0,0428	0,106	0,55	4,66	28
13,64	0,00099	0,00305	0,0088	0,0234	0,136	1,34	9,3
8,70	0,000118	0,000585	0,00178	0,00515	0,0344	0,39	3,10
4,17	0,0000180	0,000069	0,00024	0,00077	0,0064	0,095	0,93
2,04	.....	0,0000117	0,000044	0,000151	0,00140	0,0245	0,280

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 4

Solubilitatea azotului, a oxigenului și a hidrogenului, în apă

Presiunea parțială mm col. Hg	Azot $10^{-4} \cdot H$		Hidrogen $10^{-4} \cdot H$		Oxigen $10^{-4} \cdot H$	
	19,4°C	24,0°C	19,5°C	22°C	23°C	25,9°C
800	—	—	—	—	—	4,79
900	8,24	9,08	7,42	—	4,58	—
1 100	—	—	—	7,75	—	—
2 000	8,32	9,15	7,42	7,76	4,59	4,80
3 000	8,41	9,25	7,43	7,77	4,60	4,83
4 000	8,49	9,38	7,47	7,81	4,68	4,88
5 000	8,59	9,49	7,56	7,89	4,73	4,92
6 000	8,74	9,62	7,70	8,00	4,80	4,98
7 000	8,86	9,75	7,87	8,16	4,88	5,05
8 100	9,04	—	—	—	—	—
8 150	—	—	—	—	4,98	—
8 200	—	9,91	—	8,41	—	5,16
—	—	—	8,17	—	—	—

Tabela 5

Solubilitatea bioxidului de carbon în apă

Presiunea totală at	g CO_2 în 100 g apă								
	12°C	18°C	25°C	31,04°C	35°C	40°C	50°C	75°C	100°C
25	—	3,86	—	2,80	2,56	2,30	1,92	1,35	1,06
50	7,03	6,33	5,38	4,77	4,39	4,02	3,41	2,49	2,01
75	7,18	6,69	6,17	5,80	5,51	5,10	4,45	3,37	2,82
100	7,27	6,72	6,28	5,97	5,76	5,50	5,07	4,07	3,49
150	7,59	7,07	—	6,25	6,03	5,81	5,47	4,86	4,49
200	—	—	—	6,48	6,29	6,28	5,76	5,27	5,08
300	7,86	7,35	—	—	—	—	6,20	5,83	5,84
400	8,12	7,77	7,54	7,27	7,06	6,89	6,58	6,30	6,40
500	—	—	—	7,65	7,51	7,26	—	—	—
700	—	—	—	—	—	—	7,58	7,43	7,61

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 6

Solubilitatea clorului în apă

Presiunea parțială a Cl_2 mm col. Hg	g Cl_2 la litru					
	0°C	20°C	40°C	60°C	80°C	100°C
10	0,679	0,575	0,532	0,492	0,447	0,415
50	1,717	1,210	1,025	0,912	0,815	0,747
100	2,79	1,773	1,424	1,228	1,085	0,987
200	4,78	2,74	2,05	1,706	1,479	1,333
300	—	3,63	2,61	2,10	1,793	1,610
400	—	4,48	3,11	2,47	2,08	1,854
500	—	5,29	3,61	2,80	2,35	2,08
600	—	6,12	4,08	3,13	2,59	2,29
700	—	6,90	4,54	3,44	2,84	2,50
800	—	7,69	4,99	3,75	3,08	2,69
900	—	8,46	5,44	4,04	3,30	2,89
1 000	—	9,27	5,89	4,36	3,53	3,07
1 500	—	13,23	8,05	5,76	4,58	3,95
2 000	—	17,07	10,22	7,14	5,63	4,78
3 000	—	—	14,47	9,83	7,54	6,38
4 000	—	—	18,84	12,54	9,52	7,94
5 000	—	—	23,30	15,26	11,42	9,48

CINETICA PROCESELOR DE ABSORBȚIE

Explicarea mecanismului proceselor de absorbție se bazează pe conceptul stratului staționar aflat la suprafața de separare între faza lichidă și faza gazoasă. Acest strat este constituit din două filme:

1. Un film de gaz, în care concentrația componentului solubil este mai mică decât în masa gazului și descrește pe grosimea filmului, până când atinge, la nivelul suprafeței de separare între faze, valoarea corespunzătoare stării de echilibru față de concentrația în faza lichidă.

2. Un film de lichid, în care concentrația componentului solubil este maximă la limita de separare între faze și descrește până când atinge concentrația din masa lichidului (fig. 1).

Stratul dublu reprezintă principala rezistență la trecerea componentului din faza gazoasă în faza lichidă. Mărimea transportului între faze este determinată de difuziunea în aceste două filme.

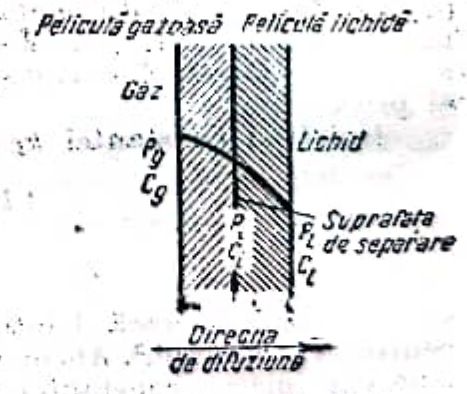


Fig. 1. Strat staționar.

1. Difuziunea în filmul lichid

În secțiunea „Procese bazate pe uziune" s'a dedus că N_A, cantitatea de component solubil A, care difuzează printr'un film lichid cu grosimea z_l, în unitatea de timp și pe unitatea de suprafață, este:

$$N_A = \frac{D}{z_l} C_0 \frac{C_{A,1} - C_{A,2}}{C_{B,m}} \qquad (6)$$

unde:

C_A este concentrația componentului A (solubil), în kmol/m³;
C_B — concentrația componentului B (insolubil), în kmol/m³;
$C_{B,m}$ — concentrația medie logaritmică a componentului B:

$$C_{B,m} = \frac{C_{B,2} - C_{B,1}}{2{,}3 \log \frac{C_{B,2}}{C_{B,1}}};$$

C_0 — concentrația totală

$$C_A + C_B = \frac{(C_{A,1} + C_{B,1}) + (C_{A,2} + C_{B,2})}{2}$$

D — constanta de difuziune a componentului A prin filmul lichid, în m²/h;
z_l — grosimea filmului lichid, în m;
N_A — debitul specific de difuziune, în kmol/m²·h;
1, 2 — indici care se referă la cele două fețe ale filmului de lichid.

Cantitatea de gaz trecut în unitatea de timp prin suprafața S este:

$$G = N_A S = \frac{D}{z_l} C_0 \frac{C_{A,1} - C_{A,2}}{C_{B,m}} S = k_l S (C_{A,1} - C_{A,2}) \qquad (7)$$

unde:

G este debitul de difuziune, în kmol/h;
k_l — coeficient parțial de transport de materie prin filmul lichid.

Prin identificarea termenilor ecuației (7), rezultă:

$$k_l = \frac{DC_0}{z_l C_{B,m}}. \qquad (8)$$

In acest sistem de notații, k_l este coeficientul parțial de transport de masă prin filmul lichid și depinde de caracteristicele fizice ale sistemului gaz-lichid; $(C_{A,1} - C_{A,2})$ este diferența dintre concentrațiile componentului solubil la nivelul celor două fețe ale filmului de lichid și se numește *forță de acționare a transportului de materie în filmul lichid*, deoarece este elementul motor al procesului.

Unitățile constantei k_l pot fi deduse din ecuația (7):

$$|k_l| = \frac{\text{kmol}}{h \cdot \text{m}^2 \cdot \frac{\text{kmol}}{\text{m}^3}} = \frac{\text{m}}{\text{h}}$$

și sunt valabile, dacă debitul se exprimă în kmol/h, suprafața în m² și concentrația în kmol/m³. Alt mod de exprimare pentru aceste mărimi atrage după sine exprimarea constantei k_l în alte unități.

2. Difuziunea în filmul de gaz

Pentru difuziunea în filmul de gaz, forța de acționare a transportului de materie este diferența dintre presiunile parțiale ale componentului solubil la nivelul celor două fețe ale filmului de gaz.

Cantitatea de materie care difuzează în unitatea de timp, prin unitatea de suprafață, se deduce din ecuația (6), în care concentrațiile au fost înlocuite

prin expresia lor în funcție de presiune, în ipoteza că ambele gaze — gaz inert și gaz solubil — se comportă ca gaze ideale:

$$N_A = \frac{D}{z_g}\frac{P}{RT}\frac{p_{A,1} - p_{A,2}}{p_{B,m}}; \qquad (9)$$

în care:

N_A, D și indicii A, B, 1 și 2 au aceeași semnificație ca în notațiile dela ecuația (6);

P — presiunea totală în sistem;
p — presiunea parțială;
z_g — grosimea filmului staționar de gaz;
R — constanta universală a gazelor;
T — temperatura absolută.

Exprimând cantitatea de gaz care trece în unitatea de timp prin suprafața S și introducând, prin analogie cu k_l, un coeficient parțial de transport de materie prin filmul de gaz — k_g —, se obține:

$$G = k_g S (p_{A,1} - p_{A,2}) \qquad (10)$$

unde

$$k_g = \frac{DP}{z_g p_{B,m} TR}. \qquad (11)$$

In funcție de modul de exprimare a presiunii, unitățile coeficientului k_g pot fi:

kmol/h·m²·mm col-(jos) Hg sau kmol/h·m²·Atm sau kmol/h·m² $\frac{\text{kgf}}{\text{m}^2}$.

Recapitulând, debitul de difuziune, în kmol/h, al componentului solubil prin pelicule de gaz, respectiv prin pelicula de lichid, este dat de expresiile:

$$G = k_g S(p_{A,1} - p_{A,2}); \qquad (7\,a)$$

$$G = k_l S(C_{A,1} - C_{A,2}). \qquad (10\,a)$$

In conceptul stratului dublu, la suprafața de contact între faze se stabilește o stare de echilibru. Pentru a desemna această stare de echilibru se adoptă indicele i. Pe de altă parte, la nivelul suprafeței filmului de gaz care este în contact cu masa principală a gazului, concentrația este aceeași ca în masa gazului. Același lucru este valabil și pentru concentrația la nivelul suprafeței de contact între filmul de lichid și masa lichidului. Cu aceste specificații,

$C_{A,1}$ devine C_i — concentrația la limita între faze;
$C_{A,2}$ devine C — concentrația în masa lichidului;
$p_{A,1}$ devine p — presiunea parțială în masa de gaz;
$p_{A,2}$ devine p_i — presiunea parțială la limita între faze.

Toate concentrațiile și presiunile se referă exclusiv la componentul A. Ecuațiile (7) și (10) se modifică în felul următor:

$$G = k_g S(p - p_i); \qquad (12)$$

$$G = k_l S(C_i - C). \qquad (13)$$

In calcule nu pot fi folosite ecuațiile (12) și (13), pentrucă la limita între faze nu se pot cunoaște mărimile — C_i și p_i.

Aceste mărimi trebue să satisfacă condiția de echilibru:

$$C_i = Hp_i. \qquad (14)$$

Scanned with OKEN Scanner

Prin rezolvarea sistemului de ecuații (12), (13), (14), se deduce :

$$G = \frac{S\left(p - \frac{C}{H}\right)}{\frac{1}{k_g} + \frac{1}{Hk_l}}. \tag{15}$$

Se notează :

$$\frac{1}{K_g} = \frac{1}{k_g} + \frac{1}{Hk_l}. \tag{16}$$

Mărimea K_g se numește *coeficient total de transport de materie*, raportat la pelicula de gaz. Cu această notație, ecuația (15) devine :

$$G = K_g S\left(p - \frac{C}{H}\right). \tag{17}$$

Se poate considera că, pe grosimea peliculei de lichid, constanta lui Henry nu variază. In acest caz, raportul C/H este tocmai presiunea parțială a componentului solubil în gaz, corespunzătoare stării de echilibru față de masa lichidului în care acest component are concentrația C.

$$\frac{C}{H} = p' \tag{18}$$

p' fiind presiunea parțială a componentului solubil în faza gazoasă, la echilibru față de soluția de concentrație C.

Cu această modificare, ecuația (17) devine :

$$G = K_g S(p - p'). \tag{19}$$

Transportul de materie din faza gazoasă în faza lichidă poate fi exprimat și în funcție de un coeficient total de transport, raportat la faza lichidă, K_l. Se introduce această noțiune pornind dela ecuația (15), prin înmulțirea membrului din dreapta al ecuației, la numărător și la numitor, cu H :

$$G = \frac{S(pH - C)}{\frac{H}{k_g} + \frac{1}{k_l}} = K_l S(C' - C) \tag{20}$$

unde

$$\frac{1}{K_l} = \frac{H}{k_g} + \frac{1}{k_l}, \tag{21}$$

iar

$$C' = Hp \tag{22}$$

reprezintă concentrația componentului solubil în faza lichidă la echilibru față de faza gazoasă în care acest component are presiunea parțială p, valabil în ipoteza $H = \text{const}$, pe grosimea peliculei de gaz.

a) **Coeficienți totali de transport de materie.** Din punct de vedere dimensional coeficienții totali K_g și K_l sunt identici cu coeficienții parțiali k_g și k_l.

Dacă forța de acționare în pelicula lichidă este exprimată în kmol/m³ sau în kgf/m³, dimensiunile coeficientului total de transport, raportat la faza lichidă sunt kmol/m².h.$\frac{\text{kmol}}{\text{m}^3}$ sau kgf/m².h.$\frac{\text{kgf}}{\text{m}^3}$, ceeace revine la aceeași expresie : m/h. Dacă se dau concentrațiile în pelicula lichidă în rapoarte

molare (X și X'): coeficientul total de transport, raportat la faza lichidă, se exprimă în kmol/m²·h sau în kgf/m²·h.

Notând cu K_l' acest coeficient modificat, relația între K_l' și K_l este:

$$K_l' = K_l \frac{C_0}{(1+X)(1+X')}. \tag{23}$$

In cazul coeficientului de transport pentru pelicula de gaz, situația este similară. Dacă forța de acționare este exprimată printr'o diferență de presiuni, unitățile constantei K_g sunt kmol/m²·h·mm col. Hg sau kmol/m²·h·at. Exprimarea forței de acționare în rapoarte molare (Y și Y') impune folosirea unui coeficient de transport K_g' de unități kmol/m²·h sau kgf/m²·h și care este legat de K_g prin relația:

$$K_g' = K_g \frac{P}{(1+Y)(1+Y')}. \tag{24}$$

La diluții mari, ecuațiile (23) și 24) se reduc la forme mai simple:

$$K_l' = K_l C_0 \tag{25}$$

$$K_g' = K_g P \tag{26}$$

din cauză că numitorii celor două expresii se apropie de unitate.

Pentru calculul aparaturii de absorbție, trebue cunoscută valoarea coeficienților totali de transport de materie.

Uneori, coeficienții totali de transport sunt identici, ca valoare numerică, cu unul dintre coeficienții parțiali, cum rezultă din studiul ecuațiilor (16) și (21). Anume, în cazul gazelor ușor solubile, constanta lui Henry având valori relativ mari, se poate neglija termenul $1/Hk_l$ din ecuația (16) și rezultă $K_g = k_g$, ceeace denotă că rezistența peliculei de lichid este neînsemnată.

Cazul contrar, în care interesează numai rezistența peliculei de lichid, se prezintă la gazele greu solubile, pentru care constanta lui Henry are valori mici. Valoarea raportului H/k_g din ecuația (21) poate fi neglijată și K_l poate fi asimilat cu k_l.

Cazul intermediar, al gazelor pentru care rezistența de trecere prin filmul de lichid și prin filmul de gaz este de același ordin de mărime, necesită cunoașterea ambilor coeficienți k_g și k_l. Coeficienții de transport de materie pot fi determinați pe cale experimentală sau pot fi evaluați pe cale teoretică.

Metoda de calcul al coeficienților de transport de materie se bazează pe aplicarea teoriei similititudinii la procesul de difuziune.

Deducerea ecuațiilor pentru calculul coeficienților de transport parcurge următoarele etape: stabilirea criteriilor de similitudine care caracterizează fenomenul și determinarea pe cale experimentală a formei pe care o ia relația generală între criterii $Nu = f(Re, Pr'....)$, în funcție de caracteristicele hidrodinamice ale aparaturii de absorbție folosite. In acest fel au fost deduse expresiile pentru coeficienții parțiali de transport de materie, în două tipuri de aparate:

Coloane cu pereți stropiți (film descendent)

$$k_g = 460 \frac{P}{R_a T P_{B,m}} \frac{w^{0,83} D_g^{0,56} \gamma_g^{0,39}}{d^{0,17} \mu_g^{0,39}} \tag{27}$$

unde:

k_g este un coeficient parțial de transport de materie pentru pelicule de gaz, în kgf/m²·h·mm col. Hg;

P — presiunea totală în amestecul gazos, în kgf/m²;

$p_{B,m}$ — presiunea parțială medie logaritmică a gazului insolubil, în kgf/m²;
R_a — constanta universală a gazelor, în kgm/kg·°K;
T — temperatura absolută, în °K;
w — viteza gazului, în m/s;
D_g — constanta de difuziune în pelicula de gaz, în m²/s;
d — diametrul coloanei, în m;
γ_g — greutatea specifică a amestecului gazos, în kgf/m³;
μ_g — viscozitatea amestecului gazos, în kgf·s/m².

Coloane cu umplutură

$$k_g = 3\,350 \frac{P}{R_a T p_{B,m}} \frac{G^{0,8} D_g^{0,67}}{d\sigma^{0,8} \mu_g^{0,47} \gamma_g^{0,33}}, \quad (28)$$

$$k_l = 11{,}8 \frac{W^{2/3} D_l^{2/3} \gamma_l^{1/3}}{\sigma^{2/3} \mu_l} \quad (29)$$

unde P, $p_{B,m}$, k_g ... au aceeași semnificație ca mai sus;

k_l este coeficientul parțial de transport de materie pentru pelicula de lichid, în m/h;
G — debitul gravimetric specific al amestecului gazos, în kgf/m²·h;
σ — suprafața specifică a umpluturii, în m²/m³;
W — debitul specific al lichidului, în kgf/m²·s;
D_l — constanta de difuziune a gazului prin pelicula de lichid, în m²/s;
μ_l — viscozitatea lichidului, în kgf·s/m²;
γ_l — greutatea specifică a lichidului, în kgf/m³.

b) **Date experimentale asupra coeficienților de transport de materie.** Pentru gazele care se supun frecvent, în tehnică, proceselor de absorbție, datele din literatură conțin diverse corelații între caracteristicele fizice ale fenomenului, pe baza cărora se poate calcula coeficientul de transport de materie.

α) *Absorbția trioxidului de sulf în acid sulfuric*:

$$K_g = Aw^{0,8} \quad (30)$$

unde:

K_g este coeficientul total de absorbție raportat la faza gazoasă, în kgf/m²·h·mm col. Hg;
w — viteza gazelor, în m/s;
A — constantă care depinde de temperatura și de concentrația trioxidului de sulf în faza lichidă; valorile lui A sunt date în tabela de mai jos:

A	% SO_3 în lichid			
	80	82	84	86
30°C	0,176	0,16	0,14	0,115
60°C	0,17	0,142	0,122	1,107

β) *Absorbția bioxidului de sulf în apă*

$$k_g s = 0{,}0994\, W_g^{0,7} W_l^{0,25} \quad (31)$$

$$k_l s = a W_l^{0,82} \quad (32)$$

unde:

k_g este coeficientul parțial de absorbție pentru filmul de gaz, în kmol/m²·h·at;
k_l — coeficient parțial de absorbție pentru filmul de lichid, în m/h;
s — suprafața specifică a umpluturii, în m²/m³;
W_g, W_l — debite specifice ale gazului, respectiv ale lichidului, în kgf/m²·h;

Scanned with OKEN Scanner

a — constantă care depinde de temperatură; valorile lui a sunt date în tabela de mai jos:

°C	10	15	20	25	30
a	0,0093	0,0102	0,0116	0,0128	0,0143

Ecuaţiile (31) şi (32) au fost obţinute prin experimentare într'o coloană cu umplutură, formată din inele cu diametrul de 25 mm, într'un interval $320 < W_g < 4\,150$ kgf/m²·h şi $4\,400 < W_l < 58\,500$ kgf/m²·h.

γ) *Absorbţia bioxidului de carbon în apă*

$$K_l s = \frac{1{,}36\,U}{1 + 0{,}00109\,PU} \tag{33}$$

unde:

K_l este coeficientul total de absorbţie, raportat la faza lichidă, în m/h;
s — suprafaţa specifică a umpluturii, în m²/m³;
P — presiunea totală, în ata;
U — densitatea de stropire, în m³/m²·h.

Ecuaţia (33) a fost obţinută în urma unor experienţe efectuate într'o coloană cu umplutură cu diametru de 21 mm.

δ) *Absorbţia amoniacului în apă*

$$K_g s = 0{,}076\,W_g^{0,57}\,W_l^{0,41} \tag{34}$$

unde K_g este coeficientul total de absorbţie, raportat la faza gazoasă, în kmol/m²·h·at;
s, W_g şi W_l au aceeaşi semnificaţie ca în ecuaţiile (31) şi (32).

Experienţele au fost efectuate în coloane cu umplutură.

ε) *Absorbţia oxizilor de azot în acid sulfuric*

$$\frac{1}{K_g} = \frac{a}{w^{0,8}} + \frac{b}{U^{0,33}} \tag{35}$$

unde:

K este coeficientul total de absorbţie, raportat la faza gazoasă, în kmol/m²·h·mm col. Hg;
w — faza gazoasă, în m/s;
U — densitatea de stropire, în m³/m²·h;
a, b — constante care depind de umplutură:

	a	b
Inele de 50 mm diametru . . .	33	12,1
Bucăţi de 50—75 mm	13	16,6

ζ) *Absorbţia benzenului în ulei*

$$K_g s = a W_g^{0,8} \tag{36}$$

unde:

W este debitul specific al gazelor, în kgf/m²·h;
a — constantă care depinde de umplutură:
$a = 0{,}207$ pentru inele; $a = 0{,}257$ pentru cocs;
K_g — coeficientul de absorbţie, raportat la faza gazoasă, în kmol/m²·h·at;
s — suprafaţa specifică a umpluturii, în m²/m³.

Scanned with OKEN Scanner

CALCULUL COLOANELOR DE ABSORBȚIE CU UMPLUTURĂ

Calculul coloanelor de absorbție cu umplutură urmărește determinarea suprafeței de contact necesare pentru a reține componentul solubil dintr'un debit cunoscut de gaze, concentrația inițială și finală a gazului fiind date. Cu ajutorul acestor date trebue calculat și consumul de lichid necesar pentru absorbție.

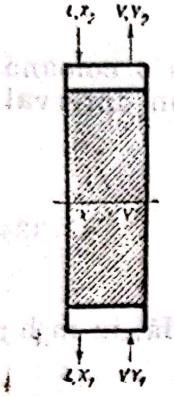


Fig. 2. Schema coloanei de absorbție.

Consumul de absorbent rezultă dintr'un bilanț de materiale scris pentru componentul solubil. In fig. 2 este reprezentată schematic o coloană de absorbție care funcționează în contracurent. Bilanțul pentru componentul solubil se poate scrie sub forma :

$$G = V(Y_1 - Y_2) = L(X_1 - X_2) \qquad (37)$$

unde :

G este debitul molar al componentului absorbit, în kmol/h ;
V — debitul molar al componentului insolubil, în kmol/h ;
L — debitul molar al absorbentului, în kmol/h ;
Y — raportul molar al componentului solubil în faza gazoasă, în kmol/kmol ;
X — raportul molar al componentului solubil în faza lichidă, în kmol/kmol ;
1, 2 — indici care se referă la baza, respectiv la vârful coloanei.

Din ecuația (37) se poate deduce L, debitul molar al absorbentului :

$$L = V\frac{Y_1 - Y_2}{X_1 - X_2} \qquad (38)$$

sau L/V, debitul specific al absorbentului :

$$\frac{L}{V} = \frac{Y_1 - Y_2}{X_1 - X_2} \qquad (39)$$

Reprezentarea grafică a ecuației (39), în coordonate X, Y, este o dreaptă care trece prin punctele X_1, Y_1 și X_2, Y_2. Panta acestei drepte este L/V (fig. 3). Această dreaptă se numește linie de operație, pentrucă reprezintă variația concentrațiilor în gaz și în lichid dealungul coloanei.

Relațiile dintre rapoartele molare X, Y, la nivelul suprafeței de contact între faze, unde există starea de echilibru, se exprimă printr'o lege care provine din legea lui Henry, exprimată în fracții molare, prin modificări cerute de înlocuirea fracțiilor molare cu rapoarte molare :

$$y = \frac{H}{P}x \qquad (40)$$

$$y = \frac{Y}{1+Y} \qquad (41)$$

$$x = \frac{X}{1+X} \qquad (42)$$

$$Y = \frac{H}{P}\cdot\frac{X}{1+\left(1-\frac{H}{P}\right)X} \qquad (43)$$

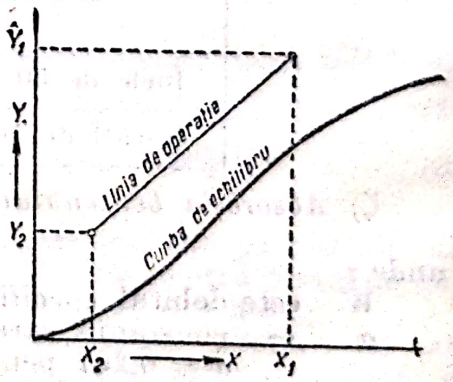


Fig. 3. Reprezentarea grafică a liniei de operație și a curbei de echilibru.

unde :

y, x sunt fracții molare ale componentului solubil în faza gazoasă, respectiv lichidă, în kmol/kmol ;

Y, X — rapoarte molare ale componentului solubil în faza gazoasă, respectiv lichidă, în kmol/kmol ;

H — constanta lui Henry în unități de presiune, în at ;

P — presiunea totală, în at.

Reprezentarea grafică a ecuației (43), în coordonate X, Y este curba de echilibru. Pentru diluții mari, adică pentru valori mici a lui X, numitorul membrului din dreapta devine egal cu unitatea și ecuația (43) ia forma :

$$Y = \frac{H}{P} X. \tag{44}$$

Această ecuație reprezintă, în coordonate X, Y, o dreaptă care trece prin origine, cu pantă egală cu H/P, dreapta de echilibru.

Calculul suprafeței de contact necesare în procesele de absorbție se poate face printr'o metodă analitică, expeditivă, dar mai puțin exactă, sau printr'o metodă grafică.

Ambele metode folosesc drept bază de calcul ecuația bilanțului de materiale (37) și ecuațiile transportului de materie (17) sau (20), scrise sub formă diferențială :

$$dG = V\,dY = L\,dX, \tag{45}$$

$$dG = K_g (p - p')\,dS = K_l (C' - C)\,dS. \tag{46}$$

Pentru uniformizarea modului de exprimare a concentrațiilor, se exprimă ecuația (46) tot în funcție de rapoarte molare. Constantele K_g și K_l capătă valorile K'_g și K'_l, conform celor stabilite în ecuațiile (23) și (24) :

$$dG = K'_g (Y - Y')\,dS = K'_l (X' - X)\,dS. \tag{47}$$

Pornind dela ecuațiile (45) și (47), prin identificarea termenilor de același fel se obține :

$$K'_g = (Y - Y')\,dS = -V\,dY, \tag{48}$$

$$K'_l = (X' - X)\,dS = L\,dX. \tag{49}$$

Separând variabilele și integrând între limitele corespunzătoare, rezultă :

$$\int_{Y_1 - Y'_1}^{Y_2 - Y'_2} \frac{dY}{Y - Y'} = \frac{K'_g}{V} \int_0^S dS, \tag{50}$$

$$\int_{x'_2 - x_2}^{x'_1 - x_1} \frac{dX}{X' - X} = \frac{K'_l}{V} \int_0^S dS \tag{51}$$

Scanned with OKEN Scanner

în ipoteza că K'_g și K'_l nu variază în lungul coloanei de absorbție. Ecuațiile (50), (51) duc, împreună cu ecuațiile bilanțului de materiale (37), la expresiile :

$$G = K'_g S \frac{Y_1 - Y_2}{\int_{Y_2 - Y'_2}^{Y_1 - Y'_1} \frac{dY'}{Y - Y'}}; \tag{52}$$

$$G = K'_l S \frac{X_1 - X_2}{\int_{X_2 - X_2}^{X'_1 - X_1} \frac{dX}{X' - X}}. \tag{53}$$

Valoarea integralelor

$$\int_{Y_2 - Y'_2}^{Y_1 - Y'_1} \frac{dY'}{Y - Y'} \quad \text{și} \quad \int_{X'_2 - X_2}^{X'_1 - X_1} \frac{dX}{X' - X}$$

se determină grafic sau analitic.

Metoda grafică. Se trasează curba $\frac{1}{Y - Y'} = f(Y)$, respectiv $\frac{1}{X' - X} = f(X)$, în domeniul cuprins între Y_1 și Y_2, respectiv între X_1 și X_2 și se planimetrează suprafața delimitată de curbă în acest domeniu (fig. 4).

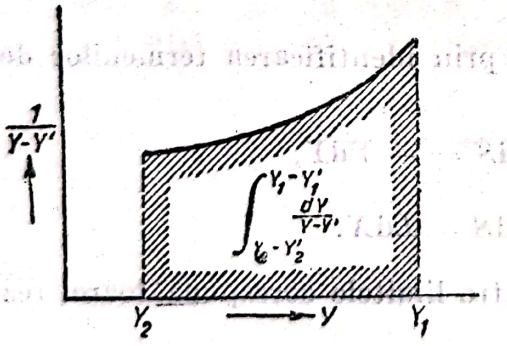


Fig. 4. Integrarea grafică a funcției $\frac{1}{Y - Y'} = f(y)$.

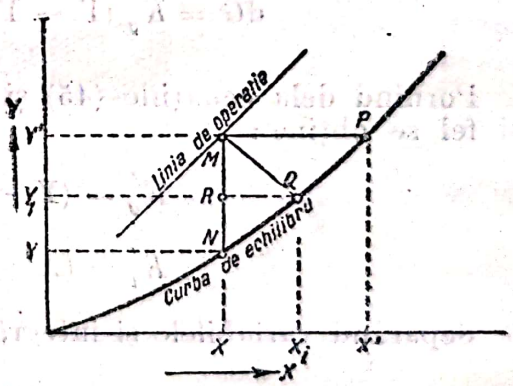


Fig. 5. Determinarea grafică a diferențelor $Y - Y'$; $X' - X$.

Diferențele $(X' - X)$ și $(Y - Y')$ se citesc pe o diagramă în care s'au figurat, în coordonate X, Y, linia de operație și curba de echilibru.

Scanned with OKEN Scanner

Pentru un punct M de coordonate X, Y de pe linia de operație, forța de acționare $(Y - Y')$ este segmentul vertical MN cuprins între linia de operație și curba de echilibru. Forța de acționare în faza lichidă $(X' - X)$ este segmentul orizontal MP, cuprins între aceleași linii (fig. 5 *a*).

Pentru calculul suprafeței de contact se pot folosi și ecuațiile:

$$G = K'_g S \int_{Y_2 - Y_{i,2}}^{Y_1 - Y_{i,1}} \frac{dY}{Y - Y_i}, \tag{54}$$

$$G = K'_l S \int_{X_{i,2} - X_2}^{X_{i,1} - X_i} \frac{dX}{X_i - X}, \tag{55}$$

în funcție de coeficienții parțiali de transport, K'_g și k'_l, și de concentrațiile la interfață Y_i și X_i.

In cazul acesta, integrarea se face tot grafic. Valoarea diferențelor $(Y - Y_i)$ și $(X_i - X)$ se determină cu ajutorul unei construcții grafice (fig. 5).

Prin punctul M se duce o dreaptă de pantă $\operatorname{tg} \alpha = \frac{k'_l}{k'_g}$ care intersectează linia de echilibru în punctul Q.

Din ecuațiile de transport scrise pentru filmul de gaz, respectiv pentru filmul de lichid, se poate deduce că:

$$\frac{k'_l}{k'_g} = \frac{Y - Y_i}{X_i - X}. \tag{56}$$

Această dreaptă trece deci prin punctele de coordonate X, Y și X_i, Y_i. Cum la interfață există starea de echilibru, rezultă că punctul Q are coordonatele X_i, Y_i.

Diferențele $(Y - Y_i)$ și $(X_i - X)$ sunt, în consecință, segmentele MR și RQ.

Metoda analitică Integralele din ecuațiile (52) și (53) pot fi efectuate și pe cale analitică, dacă se admite că funcția $Y = f(X)$ este liniară. In acest caz, curba de echilibru este reprezentată prin ecuația $Y = \frac{H}{P} X$ unde $\frac{H}{P} =$ = const și este, în coordonate X, Y, o dreaptă.

Pornind dela această ipoteză rezultă că diferența $(Y - Y')$ crește liniar cu Y, ceeace se exprimă analitic prin ecuația:

$$Y - Y' = AY + B. \tag{57}$$

Diferențiind ecuația (57), se obține:

$$d(Y - Y') = A\,dY. \tag{58}$$

Scanned with OKEN Scanner

Pentru un punct M de coordonate X, Y de pe linia de operație, forța de acționare $(Y - Y')$ este segmentul vertical MN cuprins între linia de operație și curba de echilibru. Forța de acționare în faza lichidă $(X' - X)$ este segmentul orizontal MP, cuprins între aceleași linii (fig. 5 *a*).

Pentru calculul suprafeței de contact se pot folosi și ecuațiile:

$$G = K'_g S \int_{Y_2 - Y_{i,2}}^{Y_1 - Y_{i,1}} \frac{dY}{Y - Y_i}, \tag{54}$$

$$G = K'_l S \int_{X_{i,2} - X_2}^{X_{i,1} - X_i} \frac{dX}{X_i - X}, \tag{55}$$

în funcție de coeficienții parțiali de transport, K'_g și k'_l, și de concentrațiile la interfață Y_i și X_i.

In cazul acesta, integrarea se face tot grafic. Valoarea diferențelor $(Y - Y_i)$ și $(X_i - X)$ se determină cu ajutorul unei construcții grafice (fig. 5).

Prin punctul M se duce o dreaptă de pantă $\operatorname{tg} \alpha = \frac{k'_l}{k'_g}$ care intersectează linia de echilibru în punctul Q.

Din ecuațiile de transport scrise pentru filmul de gaz, respectiv pentru filmul de lichid, se poate deduce că:

$$\frac{k'_l}{k'_g} = \frac{Y - Y_i}{X_i - X}. \tag{56}$$

Această dreaptă trece deci prin punctele de coordonate X, Y și X_i, Y_i. Cum la interfață există starea de echilibru, rezultă că punctul Q are coordonatele X_i, Y_i.

Diferențele $(Y - Y_i)$ și $(X_i - X)$ sunt, în consecință, segmentele MR și RQ.

Metoda analitică Integralele din ecuațiile (52) și (53) pot fi efectuate și pe cale analitică, dacă se admite că funcția $Y = f(X)$ este liniară. In acest caz, curba de echilibru este reprezentată prin ecuația $Y = \frac{H}{P} X$ unde $\frac{H}{P} =$ = const și este, în coordonate X, Y, o dreaptă.

Pornind dela această ipoteză rezultă că diferența $(Y - Y')$ crește liniar cu Y, ceeace se exprimă analitic prin ecuația:

$$Y - Y' = AY + B. \tag{57}$$

Diferențiind ecuația (57), se obține:

$$d(Y - Y') = A\,dY. \tag{58}$$

Valoarea constantelor A și B poate fi determinată, dacă se cunosc două valori ale diferențelor $(Y - Y')$, corespunzând la două valori Y:

$$Y_1 - Y_1' = AY_1 + B. \tag{59}$$

$$Y_2 - Y_1' = AY_2 + B. \tag{60}$$

Rezolvând sistemul celor două ecuații cu două necunoscute, se obține:

$$A = \frac{(Y_1 - Y_1') - (Y_2 - Y_2')}{Y_1 - Y_2} \tag{61}$$

Inlocuind valoarea constantei A în ecuația (58), rezultă:

$$dY = \frac{Y_1 - Y_2}{(Y_1 - Y_1') - (Y_2 - Y_2')} d(Y - Y'). \tag{62}$$

In mod analog se poate deduce:

$$dX = \frac{X_1 - X_2}{(X_1' - X_1) - (X_2' - X_2)} d(X' - X). \tag{63}$$

Revenind la ecuațiile (52) și (53) și înlocuind pe dY și dX cu valorile obținute în ecuațiile (62) și (63), integralele pot fi efectuate și se obține:

$$G = K_g' S \frac{Y_1 - Y_2}{\dfrac{Y_1 - Y_2}{(Y_1 - Y_1') - (Y_2 - Y_2')} \displaystyle\int_{Y_2 - Y_2'}^{Y_1 - Y_1'} \frac{d(Y - Y')}{Y - Y'}} = K_g' S \frac{(Y_1 - Y_1') - (Y_2 - Y_2')}{\ln \dfrac{Y_1 - Y_1'}{Y_2 - Y_2'}} \tag{64}$$

$$G = K_l' S \frac{X_1 - X_2}{\dfrac{X_1 - X_2}{(X_1' - X_1) - (X_2' - X_2)} \displaystyle\int_{X_2' - X^2}^{X_1' - X_1} \frac{d(X' - X)}{X' - X}} = K_l' S \frac{(X_1' - X_1) - (X_2' - X_2)}{\ln \dfrac{X_1' - X_1}{X_2' - X_2}}. \tag{65}$$

Cum se vede, în acest caz forța de acționare este media logaritmică a forțelor de acționare la intrarea și la ieșirea din coloană.

Ecuațiile (64) și (65) obținute prin integrare analitică sunt precise în limitele în care ipoteza asimilării curbei de echilibru cu o dreaptă este valabilă.

Volumul coloanelor cu umplutură

Se extrage din tabele suprafața specifică pentru umplutura aleasă și se deduce volumul total al umpluturii din relația :

$$V = \frac{S}{a} \qquad (66)$$

în care :

V este volumul umpluturii absorbentului, în m^3 ;

a — suprafața specifică a umpluturii, în m^2/m^3 ;

S — suprafața totală de contact, în m^2.

Diametrul coloanei se stabilește în urma unui calcul al regimului optim de funcționare al coloanei. Calculul este identic cu cel din cazul coloanelor de distilare cu umplutură (v. Secțiunea „Distilarea și rectificarea"). Diametrul coloanei fiind determinat în funcție de viteza optimă, înălțimea coloanei este :

$$h = \frac{4V}{\pi D^2} \qquad (67)$$

unde :

h este înălțimea coloanei de absorbție ;

D — diametrul coloanei de absorbție.

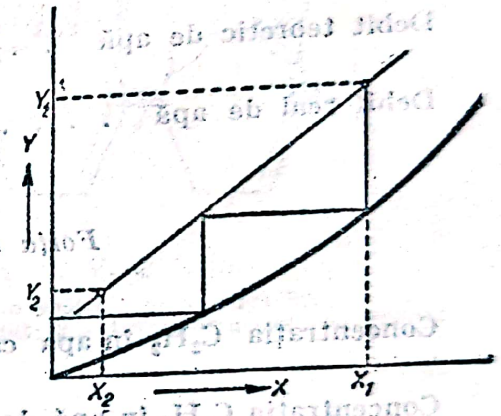


Fig. 6. Determinarea grafică a numărului de talere teoretice.

Calculul coloanelor de absorbție cu talere.

Procesul care are loc pe talerele coloanelor de absorbție este similar cu procesul de pe talerele coloanelor de rectificare. Similitudinea celor două procese atrage după sine analogia pentru metoda de calcul a numărului de talere (v. Secțiunea „Distilarea și rectificarea").

In fig. 6 se poate urmări determinarea numărului de talere teoretice prin metoda grafică, pentru un amestec de gaze în care concentrația componentului solubil variază între Y_1 și Y_2. Concentrația aceluiași component în absorbent crește dela X_2 la X_1.

Exemplu de calcul

Să se calculeze suprafața de contact necesară pentru a absorbi acetilena din 100 m^3 N/h gaze conținând 13 % C_2H_2. La ieșirea din coloana de absorbție, gazul mai are 0,1 % C_2H_2. Pentru absorbție se folosește un debit de apă cu 50 % mai mare decât cel teoretic necesar. Presiunea în coloană — 19 ata. Din date experimentale se cunoaște valoarea coeficientului total de absorbție în unități de concentrație :

$$K_l = 0{,}3 \text{ kgf/m}^2 \cdot \text{h} \cdot \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} = 0{,}3 \text{ m/h}.$$

Debitul de C_2H_2 în gazele inițiale . . . . . $100 \frac{13}{100} = 13 \text{ m}^3\text{N/h}$

Debitul de C_2H_2 în gazele finale..... $\frac{100-13}{1-0{,}001}\,0{,}001 = 0{,}09$ m³N/h

Debitul de C_2H_2 absorbită .....13 − 0,09 = 12,91 m³N/h =

$$= 12{,}91\ \frac{26}{22{,}4} = 15\ \text{kgf/h}$$

Presiunea totală . . . . . 19 ata

Constanta lui Henry, la 20 °C, pentru C_2H_2 . . . . . $1{,}21 \cdot 10^3$ ata

Concentraţia acetilenei în apă la echilibru (20 °C şi P=19 ata, 13 % C_2H_2 în gaz):

$$\frac{19 \cdot 0{,}13}{1{,}21 \cdot 10^3} = 2{,}04 \cdot 10^{-3}\ \frac{\text{kmol gaz}}{\text{kmol soluţie}} = 2{,}04 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{10^3}{18} \cdot \frac{26}{1} = 2{,}95\ \text{kgf/m}^3$$

Debit teoretic de apă . . . . . $\frac{15}{2{,}95} = 5{,}08$ m³/h

Debit real de apă . . . . . 1,5 · 5,08 = 7,62 m³/h

Forţa de acţionare la baza coloanei

Concentraţia C_2H_2 în apa care iese din turn . . . . $\frac{15}{7{,}62} = 1{,}97$ kgf/m³

Concentraţia C_2H_2 în apă, la echilibru faţă de gazele care intră în turn

$$\frac{19 \cdot 0{,}13}{1{,}21 \cdot 10^3} = 2{,}04 \cdot 10^{-3}\ \text{kmol/kmol} = 1{,}21 \cdot 10^3 = 2{,}95\ \text{kgf/m}^3$$

Forţa de acţionare . . . . . 2,95 − 1,97 = 0,98 kgf/m³

Forţa de acţionare la vârful coloanei

Concentraţia C_2H_2 în apa care intră în turn . . . . . 0 kgf/m³

Concentraţia C_2H_2 în apă la echilibru faţă de gazele cu 0,1 % care ies din turn

$$\frac{19 \cdot 0{,}001}{1{,}21 \cdot 10^3} \cdot \frac{10^3}{18} \cdot \frac{26}{1} = 0{,}0227\ \text{kgf/m}^3$$

Forţa de acţionare . . . . . 0,0227 − 0 = 0,0227 kgf/m³

Forţa de acţionare, medie logaritmică . . . . . $\frac{0{,}98 - 0{,}0227}{2{,}3 \lg \frac{0{,}98}{0{,}0227}} = 0{,}259$ kgf/m³

Coeficientul total de absorbţie . . . . . 0,3 m/h

Suprafaţa de contact necesară . . . . . $\frac{15}{0{,}3 \cdot 0{,}259} = 193$ m²

APARATURA INDUSTRIALĂ PENTRU PROCESELE DE ABSORBŢIE

Aparatura industrială pentru procesele de absorbţie conţine, pe lângă elementele auxiliare, ca : suflante pentru gaze, pompe şi rezervoare pentru lichide, răcitoare etc., două elemente principale : aparatura în care se efectuează absorbţia şi aparatura pentru desorbţie.

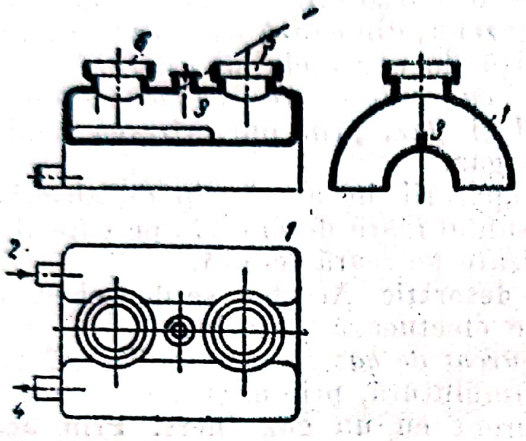


Fig. 7. Turile.

1—vas de absorbţie ; *2*—intrarea lichidului ; *3*—perete despărţitor ; *4*—ieşirea lichidului ; *5*—intrarea gazului ; *6*—ieşirea gazului.

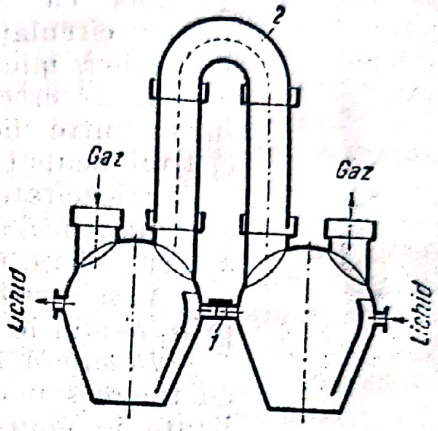


Fig. 8. Vase Celarius :

1 — tub pentru transvazarea lichidului ; *2* — tub pentru gaz.

Vasele de absorbţie. Ele sunt construite astfel, încât să asigure un contact cât mai bun între gaz şi lichid, respectiv să pună la dispoziţia celor două faze o suprafaţă de contact cât mai mare. După modul în care este realizată această condiţie, absorberele pot fi :

1. *Turilele* (fig. 7) şi *vasele Celarius* (fig. 8), care asigură contactul între lichid şi gaz, prin simpla trecere a gazului peste suprafaţa lichidului. Contactul este imperfect, dar suficient în cazul gazelor uşor solubile. Pentru îndepărtarea căldurii degajate în procesul de absorbţie, vaselor Celarius şi turilelor li se dau forme care prezintă suprafeţe exterioare mari. Răcirea naturală cu aer poate fi înlocuită prin răcire cu apă.

Turilele se leagă în serie şi mişcarea lichidului şi a gazului se face după principiul contracurentului. Turilele sunt de construcţie simplă, necesită un consum neînsemnat de energie şi pot fi folosite cu succes acolo unde faptul că suprafaţa lor de contact între faze este redusă, este compensat de solubilitatea mare a gazului în lichid.

2. *Coloanele de absorbţie prin barbotare*, care realizează contactul între faze, trecând gazul în bule fine printr'un strat de lichid. Din această categorie fac parte şi coloanele cu talere, de construcţie identică cu a coloanelor de rectificare.

3. *Coloanele de umplutură* (fig. 9) care pun în contact gazul cu lichidul, pe o suprafaţă foarte mare, care ocupă un volum redus. Lichidul se scurge pe suprafaţa umpluturii sub formă de peliculă subţire şi mişcarea lui este de sens contrar mişcării gazului care se ridică. Materialul coloanei şi al umpluturii este determinat de natura chimică a gazului care se absoarbe şi a lichidului absorbent.

Răcirea prin suprafața exterioară a coloanei este insuficientă și se pune problema unei răciri separate a gazului sau a absorbentului, în răcitoare.

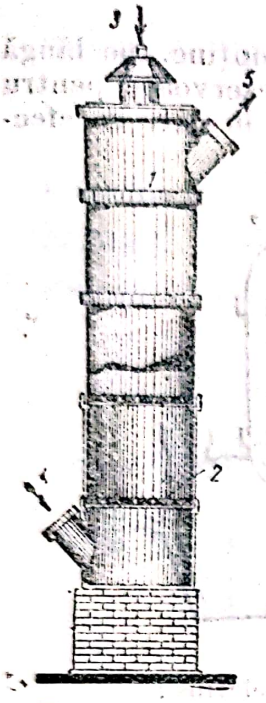


Fig. 9. Coloană cu umplutură :

1 — elemente ale coloanei ; *2*—grătar pentru umplutură ; *3* — ștuț pentru intrarea lichidului de stropire ; *4*—ștuț pentru intrarea gazului ; *5*—ștuț pentru ieșirea gazului neabsorbit.

Deși pot fi comparate cu coloanele de absorbție prin barbotare, din punctul de vedere al suprafeței de contact, coloanele cu umplutură sunt totuși preferate în practica industrială. Simplitatea construcției atrage după sine posibilitatea confecționării lor din orice material anticoroziv, ceeace determină o scădere sensibilă a prețului de cost. In plus ele aduc o micșorare a consumului de energie pentru circulația gazelor, din cauză că prezintă o rezistență hidraulică mică față de coloanele cu talere.

4. *Absorberele cu pulverizare* realizează un contact intim între lichid și gaz, prin pulverizarea lichidului în spațiul ocupat de gaz.

Eficacitatea separării în acest tip de absorbere este maximă, însă consumul mare de energie pe care îl necesită a făcut să fie utilizate pe scară redusă.

Vasele pentru desorbție. Acestea se deosebesc între ele prin modul în care efectuează desorbția.

Desorbția în curent de gaz inert se realizează în coloane cu talere sau cu umplutură, prin circularea soluției absorbante în contracurent cu un gaz inert. Prin acest procedeu se poate recupera solventul, în timp ce gazul absorbit se impurifică cu gazul inert.

Dacă gazul inert este aburul și gazul absorbit este insolubil în apă, din amestecul rezultat la desorbție se separă gazul, prin condensarea aburului.

Desorbția prin fierberea soluției se realizează în coloane cu talere, conform aceluiași principiu care stă și la baza rectificării amestecurilor lichide.

Desorbția prin vid se suprapune, deobicei, desorbției prin fierberea soluției.

XXIV. EXTRACȚIA LICHID-LICHID

GENERALITĂȚI

Extracția este operația prin care unul (sau mai mulți) dintre componenții unui amestec omogen (soluție) sau eterogen este separat, prin dizolvare într'un solvent.

Când amestecul inițial este solid, operația se numește *extracția solid-lichid* ; de exemplu : extracția cu apă a taninului din coajă sau din lemn- extracția zahărului din sfeclă. Când componentul care se separă este o impuritate, operația se numește *spălare* ; de exemplu : spălarea unui precipitat.

Când amestecul inițial este un amestec omogen (soluție) de lichide, operația se numește *extracție lichid-lichid* sau *extracție cu solvent selectiv*, pentrucă solventul de extracție adăugit disolvă preferențial unul sau mai mulți dintre componenții amestecului inițial.

Dacă se presupune, pentru simplificare, un *amestec inițial* binar — constituit din lichidul A (solventul) și lichidul B (disolvatul) — din care trebue extras componentul B cu ajutorul unui *solvent selectiv* S (nemiscibil cu A), rezultă un sistem ternar în care, din cauza nemiscibilității între A și S, și a diferenței de densitate, se vor forma două straturi : 1) *rafinatul*, conținând majoritatea componentului A, componentul B (în concentrație mai mică decât în amestecul inițial) și cantități mici din S și 2) *extractul*, constitut în cea mai mare parte din componentul S, din componentul B și din cantități mici din A. Componentul B fiind solubil, atât în A, cât și în S, se va repartiza între acești doi solvenți, după un *coeficient de repartiție* (sau coeficient de partiție), caracteristic pentru componentul B și pentru cei doi solvenți A și S.

De exemplu extracția acidului acetic din apele pirolignoase dela distilarea lemnului se face tratând apele pirolignoase (care conțin aproximativ 10% acid acetic) cu un solvent selectiv (de exemplu acetat de etil). Sistemul ternar este deci constituit din apă (componentul A), din acid acetic (componentul B) și din solventul selectiv, acetatul de etil (componentul S). Rafinatul este constituit din apă (A), cu resturi de acid acetic (B), și cu urme de acetat de etil (S), iar extractul, din aproape întreaga cantitate de acetat de etil (S), cea mai mare parte din acidul acetic (B) și cantități mici de apă (A).

Extracția este o operație compusă din trei operații simple : 1) amestecarea intimă a amestecului inițial cu solventul selectiv ; 2) decantarea celor două straturi — rafinatul și extractul — pe baza diferenței de densitate, și 3) separarea componentului B și recuperarea solventului S din extract. Ultima operație se face, deobicei, prin distilare (rectificare). De multe ori este necesar să se recupereze solventul S și din rafinat.

Repartizarea componentului B în extract și în rafinat corespunde coeficientului de repartiție numai dacă amestecarea s'a făcut până la realizarea echilibrului între faze. Raportul dintre repartizarea obținută și cea teoretică (de echilibru) se numește *eficiența extracției*.

Un aparat de amestecare (agitator) și un decantor formează o *unitate de extracție*. Instalația de extracție este compusă dintr'una sau din mai multe unități de extracție, prin care lichidele circulă ca în schemele din fig. 11, 13 și 16. O unitate de extracție în care fazele extract și rafinat au atins echilibrul fizic (eficiența = 1) se numește *unitate ideală* sau *unitate teoretică de extracție*. Când extracția se face în coloane sau în turnuri, după schemele din fig. 19, unitățile de extracție nu mai sunt distincte ; uneori se compară efectul acestei extracții (diferențiale) cu numărul de unități teoretice (distincte).

APLICAȚII

Separarea unui amestec omogen de lichide se poate face prin extracție și prin rectificare.

In comparație cu rectificarea, extracția prezintă avantaje în cazul când : *a*) componenții amestecului au volatilități apropiate ; *b*) componenții sunt greu volatili ; *c*) componenții sunt termolabili ; *d*) concentrația unui component este mică.

In general, rectificarea se folosește pentru separarea componenților înrudiți din punct de vedere chimic, iar extracția, la separarea componenților din categorii chimice diferite.

Scanned with OKEN Scanner

Extracţia este folosită, în special, la separarea urmelor unor componenţi care afectează proprietăţile componentului principal; de exemplu: înlăturarea impurităţilor care dau miros sau culoare.

Deoarece extracţia economiseşte căldura care s'ar consuma pentru vaporizarea amestecului la distilare (la rectificare se va ţine seamă şi de reflux), se foloseşte uneori extracţia — mai ales când componentul greu volatil este în concentraţie mică — ca o separare prealabilă, urmată de separarea finală, prin rectificarea extractului care conţine componentul de separat în concentraţie mai mare.

Când unul dintre componenţii amestecului iniţial este apa, extracţia este preferabilă distilării, pentrucă se evită vaporizarea apei, a cărei căldură de vaporizare este mult mai mare decât a solvenţilor organici întrebuinţaţi curent în extracţie.

Câteva aplicaţii ale extracţiei:

1. Recuperarea, concentrarea şi purificarea compuşilor organici din soluţii apoase.
2. Rafinarea uleiurilor minerale cu furfurol, fenol, propan lichid.
3. Indepărtarea mercaptanilor din produsele petroliere cu sodă caustică sau cu bioxid de sulf lichid.
4. Tratarea combustibililor lichizi pentru separarea componenţilor antidetonanţi cu furfurol, bioxid de sulf lichid, anilină, acid acetic.
5. Tratarea uleiurilor vegetale pentru separarea componenţilor sicativi (nesaturaţi) cu furfurol sau cu nitroetan.
6. Separarea componenţilor din amestecurile de acizi graşi cu propan lichid, furfurol sau metanol.
7. Rafinarea uleiurilor vegetale cu propan lichid.
8. Obţinerea acidului acetic din apele pirolignoase cu acetat de etil sau cu eter isopropilic.
9. Indepărtarea cerurilor din uleiurile de ungere cu cetone sau cu propan lichid.
10. Obţinerea şi concentrarea penicilinei cu acetat de amil, cloroform sau ciclohexanonă.
11. Indepărtarea inhibitorilor de polimerizare din butadienă şi stirol cu soluţie de hidroxid de sodiu.
12. Purificarea hidroxidului de sodiu electrolitic cu amoniac lichid.
13. Purificarea şi decolorarea soluţiilor concentrate de glicerină cu xilen.
14. Obţinerea şi concentrarea vitaminelor prin extracţie cu hidrocarburi sau hidrocarburi clorurate.

ECHILIBRUL INTRE FAZELE SISTEMELOR TERNARE LICHIDE

Când cei trei componenţi ai unui sistem ternar de lichide sunt miscibili în orice proporţie, sistemul are o singură fază pentru orice compoziţie a amestecului.

Când condiţia de miscibilitate nu este îndeplinită, sistemul ternar poate fi constituit din una, din două sau din trei faze care se prezintă ca straturi distincte, dispuse în ordinea densităţilor.

Graficul ternar

Studiul sistemelor ternare se face cu ajutorul reprezentărilor grafice, dintre care cea mai răspândită este graficul ternar. Proprietăţile generale ale graficului ternar au fost expuse în secţiunea „Bilanţul materialelor".

Scanned with OKEN Scanner

Pentru un sistem ternar în care componenții sunt miscibili în orice proporție. întregul câmp al triunghiului echilateral corespunde fazei unice a sistemului.

Cazul cel mai frecvent, cu aplicații în operația de extracție lichid-lichid, este sistemul ternar în care două dintre lichide nu sunt miscibile în orice proporție.

Să se considere că lichidul B din sistemul ternar ABC, reprezentat în graficul ternar din fig. 1, este miscibli în orice proporție cu lichidele A și C, și că acestea din urmă sunt parțial miscibile între ele. Latura AC a triunghiului reprezintă sistemul binar constituit din componenții A și C. Segmentul $\overline{Ax}$ reprezintă, la scara figurii ($\overline{AC} = 100\%$), solubilitatea lui C în A, iar segmentul $\overline{yC}$, solubilitatea lui A în C. Un amestec binar, reprezentat printr'un punct între A și x (lichid A nesaturat în C) sau între y și C (lichid C nesaturat în A), este constituit dintr'o singură fază. Un amestec binar M reprezentat printr'un punct m între x și y, cu o compoziție globală $\overline{Am}\%$ component C și $\overline{Cm}\%$ component A, care depășește solubilitățile reciproce ale componenților A și C, se va separa în două faze (două straturi) distincte, a căror compoziție corespunde concentrațiilor de saturație reprezentate prin punctele x și y. Cum rezultă din proprietățile graficului ternar, raportul dintre cantitățile straturilor este dat de raportul dintre lungimile $\overline{xm}$ și $\overline{ym}$:

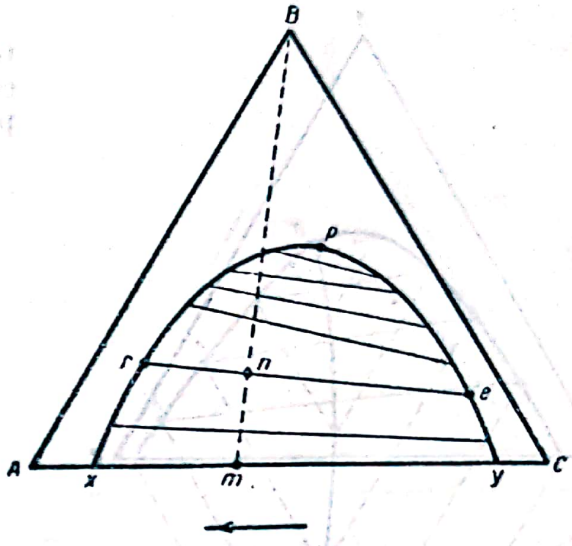


Fig. 1. Graficul ternar pentru extracție.

cantitatea fazei constituite din componentul A saturat în $C = \overline{my}/\overline{xy}$;

cantitatea fazei constituite din componentul C saturat în $A = \overline{mx}/\overline{xy}$,

unde $\overline{xy}$ reprezintă, la scara graficului, cantitatea amestecului global M (cantitatea totală de lichide). Raportul dintre cele două straturi este deci:

$$\frac{A \text{ saturat în } C}{C \text{ saturat în } A} = \frac{\overline{my}}{\overline{mx}}.$$

Dacă în amestecul binar M, reprezentat prin m, se adaugă component B (miscibil cu A și C), punctele n, corespunzătoare amestecului ternar N, se așează pe dreapta Bm. Cu cantități mici de component B se formează două straturi, E și R, cu compoziție ternară, reprezentate prin punctele e și r care — cum rezultă din proprietățile graficului ternar — sunt coliniare cu n. Și aici, raportul dintre cantitățile straturilor E și R este

$$\frac{E}{R} = \frac{\overline{nr}}{\overline{ne}}.$$

Mărind cantitatea lui B în amestec, punctul n se deplasează pe dreapta Bm, iar punctele e și r generează două curbe care se unesc în *punctul critic* p, cu o poziție oarecare, deobicei diferită de a punctului maxim al curbei xpy. Punctele e și r, și amestecurile E și R pe care le reprezintă, se numesc

Scanned with OKEN Scanner

puncte (respectiv *straturi*) *conjugate*, iar linia *er*, care le unește, se numește *linie de legătură*. Liniile de legătură nu sunt paralele cu *AC* și nici nu sunt paralele între ele. Curba *xpy* este *isoterma de saturație* sau *curba binodală*.

Curba binodală separă domeniul eterogen (în concavitatea curbei), unde sistemul se prezintă ca două faze în echilibru, de domeniul omogen (în exteriorul curbei).

Pentru o temperatură dată, un sistem ternar cu doi componenți nemiscibili este definit prin natura componenților, prin curba binodală și prin câteva linii

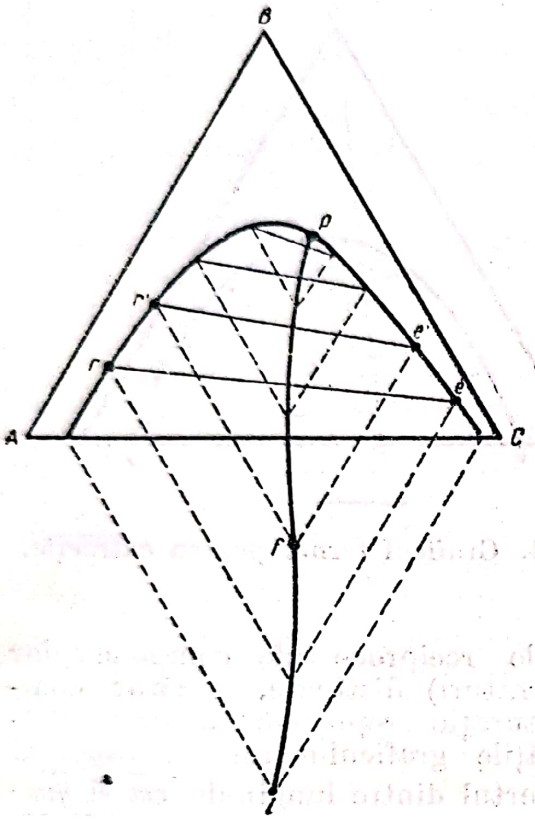


Fig. 2. Interpolarea liniilor de legătură.

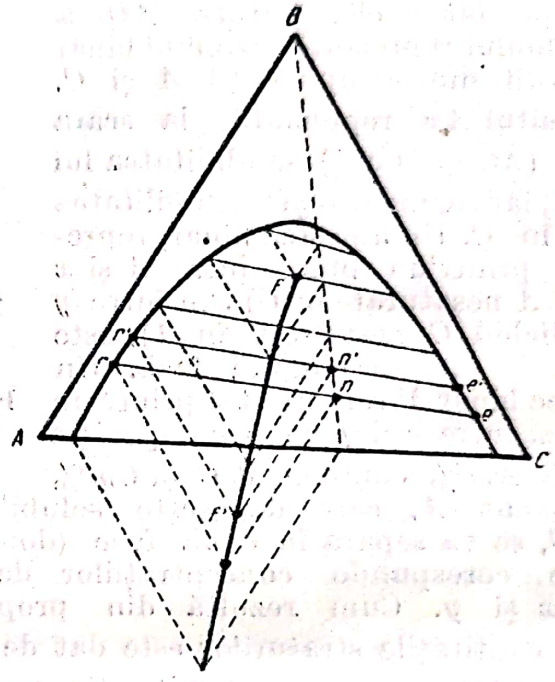


Fig. 3. Interpolarea liniilor de legătură.

de legătură. Atât curba binodală, cât și liniile de legătură se determină experimental.

Interpolarea liniilor de legătură. Pentru fiecare amestec global *N*, sau pentru fiecare strat *E* sau *R*, există — la o anumită temperatură — o linie de legătură definită. Pentrucă în studiul și în calculele referitoare la extracția lichid-lichid va fi nevoie să se găsească grafic punctele *n*, *e* și *r*, când este cunoscut unul dintre ele, se aplică metode de interpolare grafică.

Metoda I (fig. 2). Din punctele conjugate cunoscute (prin câteva linii de legătură date) se duc paralele la laturile triunghiului (din punctele *e*, la latura *AB*, și din punctele *r*, la latura *BC*). Locul geometric al punctelor de intersecție între dreptele corespunzătoare aceleiași linii de legătură este curba ajutătoare *pl*. După ce această curbă a fost trasată pe diagramă, determinarea unei linii de legătură și, deci, a celuilalt punct conjugat, se face prin aceeași construcție grafică. De exemplu, pentru găsirea punctului conjugat cu *e'* se duce, prin *e'*, o paralelă la *AB*, până când întâlnește curba ajutătoare *pl*; din acest punct *f'* se duce o paralelă la *BC*, a cărei intersecție cu curba binodală este punctul căutat *r'*.

Pentru a găsi, prin interpolare grafică, linia de legătură care trece printr'un punct *n'*, reprezentând un amestec global în zona eterogenă a graficului, se

folosește, principial, aceeași metodă (fig. 3), cu deosebirea că, în locul punctelor e și r, pe curba binodală se iau punctele n de intersecție între liniile de legătură și o linie care trece prin n. Și aici se obține o curbă ajutătoare pentru interpolare.

Metoda II (fig. 4) este similară metodei precedente, de care se deosebește numai prin faptul că, din una dintre extremitățile liniilor de legătură (de exemplu e) se duc paralele la baza AC a triunghiului, în loc de paralele la una dintre celelalte laturi.

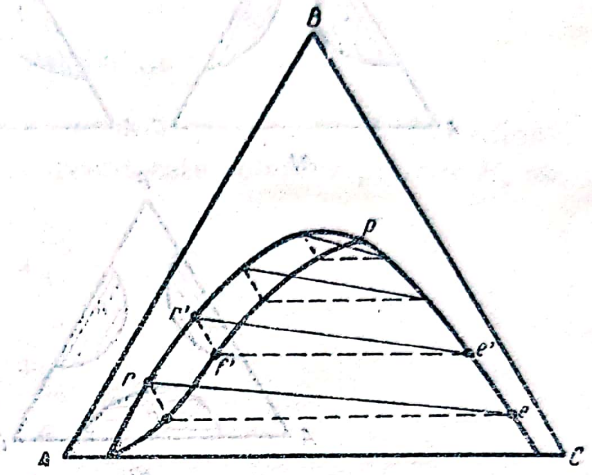


Fig. 4. Interpolarea liniilor de legătură

Echilibrul fazelor unui sistem ternar de lichide, reprezentat în graficul ternar. După miscibilitatea sau nemiscibilitatea reciprocă a celor trei lichide, sunt posibile următoarele cazuri:

1. Miscibilitate în orice proporție a celor trei lichide. Orice punct al graficului ternar (din interiorul triunghiului) corespunde unui amestec omogen posibil.

2. Miscibilitate în orice proporție a unui lichid (de exemplu B), cu celelalte două (A și C), și miscibilitate parțială a acestora din urmă. Se formează un singur câmp de eterogenitate, limitat de curba binodală și sprijinit pe latura AC a triunghiului.

3. Miscibilitate în orice proporție între două lichide (de exemplu A și C), și miscibilitate parțială a celuilalt lichid (B), cu primele două. Se formează (fig. 5 *a*) două câmpuri de eterogenitate, limitate, în graficul ternar, de două curbe binodale, sprijinite pe două laturi ale triunghiului (BA și BC).

Uneori, cele două câmpuri de eterogenitate se întrepătrund (fig. 5 *b* și 5 *c*).

4. Miscibilitate parțială între toate cele trei lichide. Se formează trei câmpuri de eterogenitate, sprijinite pe cele trei laturi ale triunghiului (fig. 5 *d*).

Uneori, două sau toate cele trei câmpuri de eterogenitate se întrepătrund (fig. 5 *e*). Un amestec global, reprezentat printr'un punct în regiunile a, b, c, se împarte în două straturi nemiscibile, corespunzătoare echilibrului dat de linia de legătură care trece prin punctul ce reprezintă amestecul global. Un amestec global, reprezentat printr'un punct situat înăuntrul triunghiului xyz (punctele formate prin intersecția curbelor binodale), se împarte în trei straturi nemiscibile, definite prin poziția punctelor x, y și z în graficul ternar, indiferent de compoziția amestecului global (numai cantitățile relative ale celor trei amestecuri diferă).

5. Miscibilitate nulă a celor trei lichide. Indiferent de compoziția amestecului global, lichidele pure rămân separate în trei straturi, reprezentate în graficul ternar prin vârfurile triunghiului.

Graficul ternar aplicat la extracția lichid-lichid. Vârful de sus al triunghiului reprezintă componentul B, solubil în ceilalți doi componenți ai sistemului, și care trebue extras din amestecul inițial; vârful din stânga reprezintă componentul A, care, împreună cu B, constitue amestecul inițial supus extracției; vârful din dreapta reprezintă solventul pur cu care se face extracția. Câmpul de eterogenitate se sprijină pe latura de jos (AS) a triunghiului echilateral (fig.1, în care C este înlocuit prin S). Pe curba xp, între punctul de

saturație a componentului A în solvent pur și punctul critic, sunt punctele r, care reprezintă rafinatul (stratul bogat în A), iar punctele e, pe curba yp,

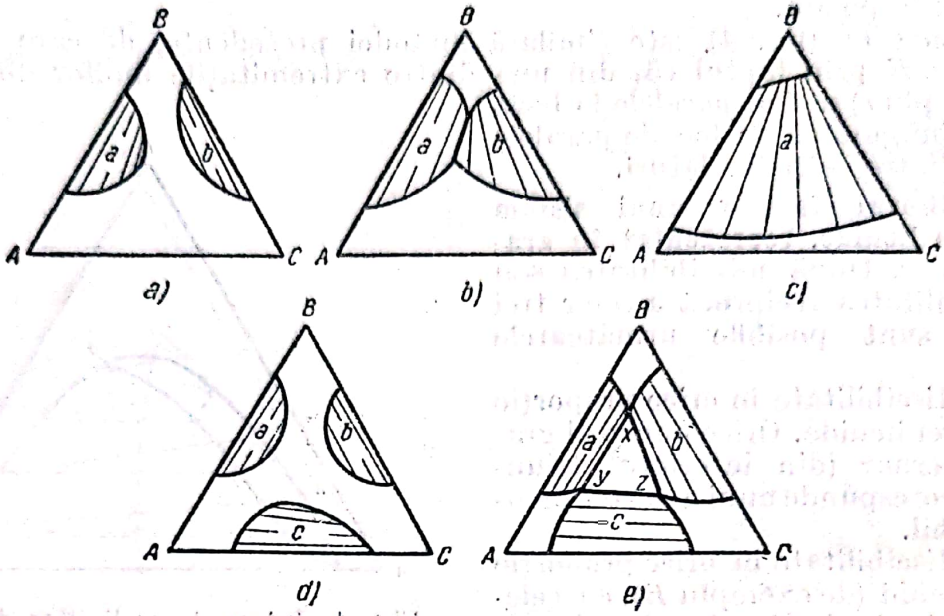


Fig. 5. Echilibrul sistemelor ternare lichide.

între punctul y de saturație a solventului S în component A și punctul critic, reprezintă extractul (stratul bogat în solvent S). Amestecul inițial supus extracției este reprezentat printr'un punct pe latura AB a triunghiului.

Diagrama de echilibru

Diagrama de echilibru reprezintă relația dintre concentrația componentului solubil B în extract (ordonata y) și în rafinat (abscisa x). Concentrația poate fi exprimată în fracție molară, în procente molare sau în procente gravimetrice. In fig. 6 este redată curba de echilibru pentru sistemul acetonă (B) — apă (A) — tricloretan (S), atât în fracție molară, cât și în procente gravimetrice.

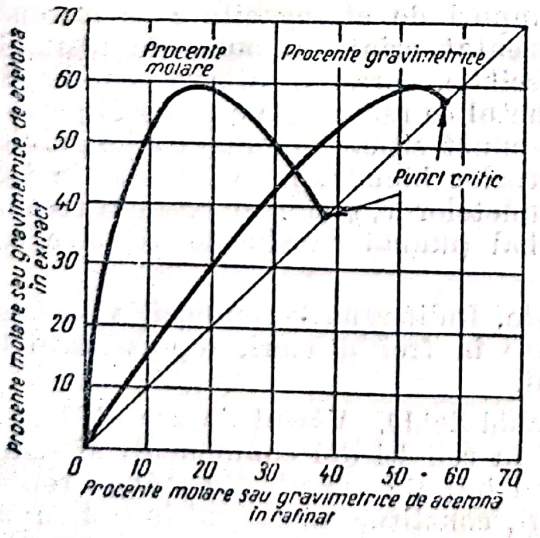


Fig. 6. Diagrama de echilibru pentru sistemul: apă (A) — acetonă (B) — — tricloretan (S).

Curba de echilibru începe din originea axelor de coordonate și se termină pe diagonala diagramei, într'un punct care corespunde punctului critic (p), unde, atât extractul, cât și rafinatul, au aceeași compoziție.

Diagrama de echilibru se construește, deobicei, prin transpunerea graficului ternar. Coordonatele unui punct al curbei de echilibru sunt: y — concentrația în B a punctului e, iar x — concentrația punctului r dela extremitățile aceleiași linii de legătură.

Uneori, curba de echilibru verifică ecuația :

$$y = \frac{ax}{100 + bx}.$$

Concentrațiile x și y sunt exprimate în procente gravimetrice ; a și b sunt constante caracteristice sistemului.

Diagrama de selectivitate

Notând cu x_A și x_B concentrațiile componenților A și B în rafinat, și cu y_A și y_B, concentrațiile în extract, un solvent este selectiv pentru B, când :

$$\frac{y_B}{y_A} > \frac{x_B}{x_A},$$

și este selectiv pentru A, când :

$$\frac{y_B}{y_A} < \frac{x_B}{x_A}.$$

Solventul nu este selectiv, când :

$$\frac{y_B}{y_A} = \frac{x_B}{x_A}.$$

Diagrama de selectivitate (fig. 7) — ca și diagrama de echilibru — reprezintă tot relația dintre concentrația componentului solubil B în extract (ordonata) și în rafinat (abscisa), însă, spre deosebire de diagrama de echilibru, concentrația se referă la extract și la rafinat libere de solventul S. Și aici concentrațiile pot fi exprimate în fracție molară, în procente molare sau în procente gravimetrice. Raportarea la extractul și la rafinatul fără solvent se face prin calcul, luând concentrațiile amestecurilor ternare respective (e și r) de pe aceeași linie de legătură din graficul ternar și făcând raportul dintre concentrația componentului B și suma concentrațiilor componenților A și B.

Curba de selectivitate este comparabilă cu curba de echilibru folosită în studiul echilibrelor lichid-vapori pentru sistemele binare. Există exemple în care selectivitatea se inversează cu variația concentrației componentului B (analog amestecurilor azeotropice la echilibrul lichid-vapori).

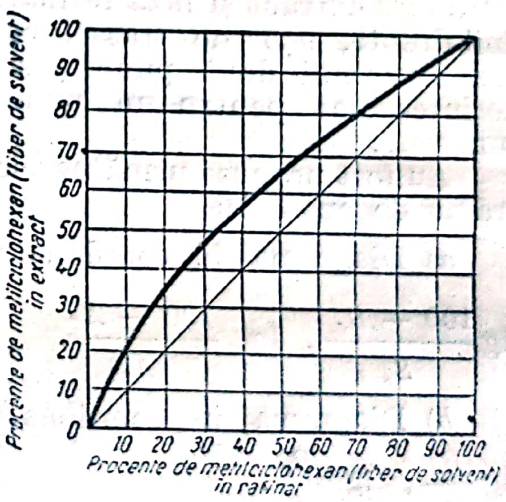


Fig. 7. Diagrama de selectivitate pentru sistemul : n-heptan (A) — metilciclohexan (B)—anilină (S)

Diagrama S, B

Această diagramă, analoagă diagramei i, x dela distilare, reprezintă echilibrul fazelor într'un sistem binar, prin două curbe : prima curbă indică relația

dintre concentrația x_s a solventului în rafinat (abscisa), în funcție de concentrația x_B a componentului solubil B (ordonata), iar a doua curbă, concentrația y_s a solventului în extract, în funcție de concentrația y_B a componentului B în această fază (fig. 8).

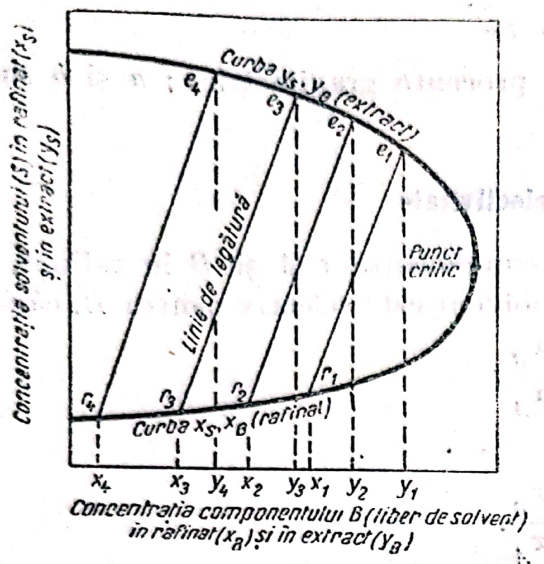


Fig. 8. Diagrama S,B.

Concentrațiile componenților B și S sunt socotite numai în raport cu suma concentrațiilor componenților A și B (fără solvent). Corespondența dintre straturile conjugate (reprezentate separat de cele două linii) se indică prin câteva linii de legătură, ca și în graficul ternar. Fig. 8 și 15 reprezintă diagrama S,B pentru un amestec ternar cu o singură pereche de lichide parțial miscibile (corespunzând unui grafic ternar cu un singur câmp de eterogenitate), iar fig. 20 și 22, pentru un amestec cu două perechi de lichide parțial miscibile (ambii componenți, A și B, parțial miscibili cu S).

Diagrame rectilinii

Ca în orice proces fizic, și în extracție se caută să se construiască diagrame care să reprezinte echilibrul între faza extract și faza rafinat, prin linii drepte, ușor de trasat, când se cunosc numai două puncte, și ușor de interpolat pentru un punct necunoscut.

Au fost propuse următoarele diagrame de acest fel

a) Diagrama în coordonate

$$\lg\frac{100-S_e}{S_e},\quad \lg\frac{100-A_r}{A_r}.$$

b) Diagrama în coordonate

$$\lg\frac{B_e}{S_e},\quad \lg\frac{B_r}{A_r},$$

c) Diagrama în coordonate $\lg B_e$, $\lg B_r$.

Literele A, B și S reprezintă procentele molare ale componenților respectivi, în fazele arătate prin indicii e (extract) și r (rafinat).

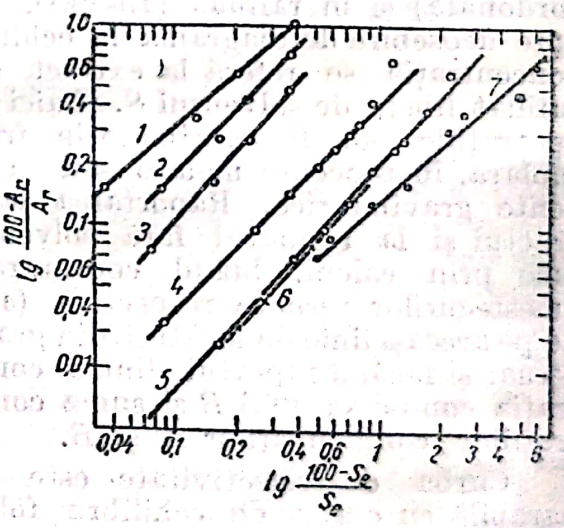


Fig. 9. Echilibrul sistemelor ternare lichide, reprezentat prin linii drepte:
Curba 1: apă (A) – etanol (B) – alcool amilic (S)
Curba 2: apă (A) – acetonă (B) – metilisobutilcetonă (S)
Curba 3: apă (A) – acetonă (B) – monoclorbenzen (S)
Curba 4: apă (A) – acid acetic (B) – fenchonă (S)
Curba 5: apă (A) – acetonă (B) – dibutileter (S)
Curba 6: apă (A) – acid acetic (B) – acetat de octil (S)
Curba 7: apă (A) – acid acetic (B) – dibutileter (S).

In fig. 9 este reprezentată prima dintre aceste diagrame pentru câteva sisteme ternare.

Scanned with OKEN Scanner

Influența temperaturii asupra echilibrului fazelor unui sistem ternar de lichide

Solubilitățile reciproce ale lichidelor variază cu temperatura. Lichide nemiscibile sau parțial miscibile pot deveni miscibile în orice proporție, când temperatura crește. Se cunosc, deasemenea, schimbări în sens contrar. Ca urmare, pentru același sistem ternar de lichide, tipul graficului ternar poate varia (dela un grafic cu trei sau cu două câmpuri de eterogenitate poate să treacă la unul cu un singur câmp de eterogenitate). Nu se cunosc metode cu ajutorul cărora să se poată prevedea sensul de schimbare a graficului, cu variația temperaturii; numai determinări experimentale sistematice arată, într'un caz concret, variația echilibrului între fazele lichide cu temperatura. In graficul ternar din fig. 10 se dă un exemplu de sensul obișnuit în care variază poziția curbei binodale și a liniilor de legătură: câmpul de eterogenitate scade, deobicei, cu creșterea temperaturii.

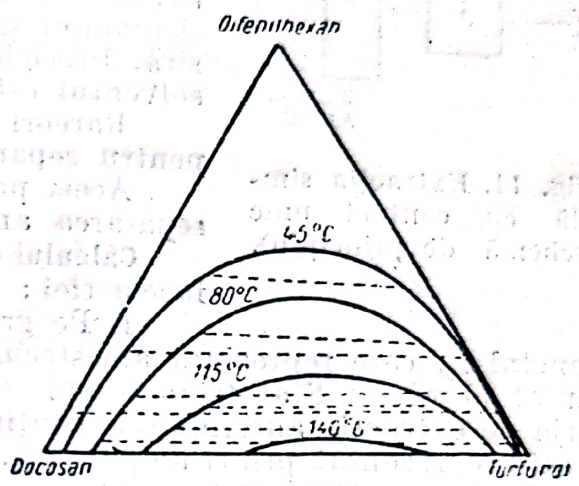


Fig. 10. Influența temperaturii asupra unui echilibru ternar de lichide.

PROCEDEE GENERALE DE EXTRACȚIE LICHID-LICHID

După sensul de curgere al lichidelor și după principiul de funcționare a instalației, se deosebesc următoarele procedee generale de extracție:

1. Extracția simplă, cu contact unic.
2. Extracția simplă, cu contact multiplu.
3. Extracția cu contact multiplu în contracurent.
4. Extracția în contracurent, cu reflux.
5. Extracția diferențială în contracurent.

In cele ce urmează se vor descrie caracteristicele de funcționare și vor fi expuse metodele de calcul.

1. Extracția simplă cu contact unic (schema din fig. 11)

Amestecul inițial de extras R_0 este amestecat cu solventul selectiv S, într'un recipient prevăzut cu un agitator eficace a. După amestecare, lichidul este lăsat să decanteze, în același vas, sau este trecut într'un decantor d, unde se separă cele două straturi — rafinatul și extractul — după densitățile

lor. In instalaţii anexe se recuperează, deobicei prin distilare sau prin rectificare, solventul din extract şi din rafinat. Procedeul poate fi condus pe şarje (discontinuu) sau continuu.

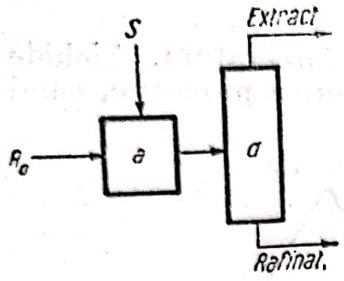


Fig. 11. Extracţia simplă cu contact unic (schemă de principiu).

Deşi, cu o bună amestecare, eficacitatea extracţiei este apropiată de cea corespunzătoare echilibrului teoretic, totuşi, separarea componentului solubil B, din amestecul iniţial $(A + B)$, supus extracţiei, este slabă şi depinde de caracteristicele sistemului şi de cantitatea relativă de solvent folosită. Procedeul necesită cantităţi mari de solvent : solventul este rău utilizat.

Rareori extracţia cu contact unic este suficientă pentru separările sau purificările industriale.

Acest procedeu corespunde distilării simple dela separarea amestecurilor lichide prin distilare.

Calculul cu ajutorul graficului ternar (fig. 12) se face astfel :

1. Pe graficul ternar se fixează, pe latura BA, punctul r_0, care reprezintă amestecul iniţial R_0 ; solventul pur S_1 este reprezentat în vârful S al triunghiului (deobicei solventul este recuperat dintr'o şarjă de extracţie anterioară şi conţine cantităţi mici de componenţi A şi B ; el este reprezentat printr'un punct s_1, apropiat de vârful S).

2. Se uneşte r_0 cu s_1.

3. Se fixează, pe dreapta $r_0 s_1$, punctul m_1, care reprezintă amestecul global M_1, pe baza relaţiilor de mai jos între distanţele dela m_1 la r_0 şi s_1, şi cantităţile R_0 şi S_1 :

$$\frac{\overline{r_0 m_1}}{\overline{s_1 m_1}} = \frac{S_1}{R_0}$$

sau

$$\overline{r_0 m_1} = \frac{S_1}{S_1 + R_0}; \quad \overline{s_1 m_1} = \frac{R_0}{S_1 + R_0}$$

4. Se duce (prin interpolare, pe baza liniilor de legătură cunoscute) linia de legătură care trece prin punctul m_1.

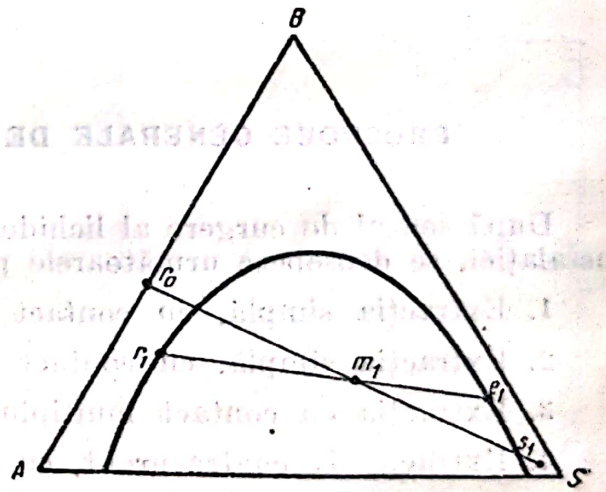


Fig. 12. Aplicarea graficului ternar la calculul extracţiei cu contact unic.

Compoziţia extractului şi a rafinatului rezultate prin extracţie corespunde punctelor e_1 şi r_1, la intersecţia liniei de legătură care trece prin m_1 cu curba binodală cunoscută a sistemului.

Cantităţile de extract şi de rafinat rezultă din relaţiile :

$$E_1 + R_1 = S_1 + R_0,$$

$$E_1 = \frac{\overline{r_1 m_1}}{E_1 + R_1} = \frac{\overline{r_1 m_1}}{S_1 + R_0},$$

$$R_1 = \frac{\overline{e_1 m_1}}{E_1 + R_1} = \frac{\overline{e_1 m_1}}{S_1 + R_0}.$$

2. Extracţia simplă, cu contact multiplu (extracţia în echicurent) (schema fig. 13)

In cazul când, întreaga cantitate de solvent selectiv nu este adăugită deodată, ca în procedeul precedent, solventul este adăugit, în porţiuni succesive, în rafinatul rezultat din extracţia cu porţiunea precedentă, unele dintre defectele procedeului cu contact unic sunt înlăturate. Separarea componentului solubil B este cu atât mai bună, cu cât numărul unităţilor de extracţie (adăugiri de solvent, amestecări şi decantări) este mai mare. Cu o cantitate totală fixă de solvent selectiv, adăugită în porţiuni din ce în ce mai numeroase separarea componentului solubil din amestecul iniţial tinde către o limită. Cu cantităţi mari de solvent se poate obţine însă o separare oricât de înaintată. Concentraţia în component B a extractului este mică (procedeul utilizează rău solventul) şi descreşte în unităţile succesive de extracţie. Extracţia unui amestec de lichide în aparatul Soxhlet este o extracţie simplă cu un număr foarte mare de unităţi de extracţie şi cu o cantitate mare de solvent (solventul, deşi în cantitate limitată, este regenerat continuu).

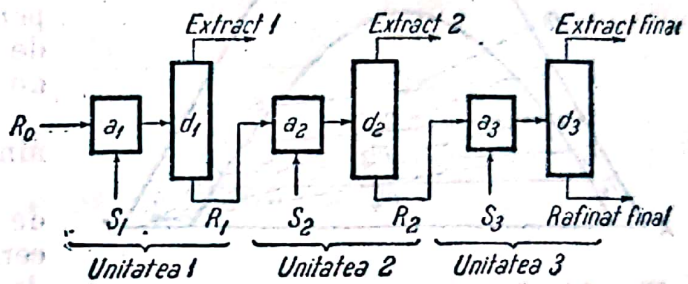


Fig. 13. Extracţia simplă cu contact multiplu (schemă de principiu).

Porţiunile de solvent adăugite succesiv pot fi egale sau diferite, cu efect final variabil; soluţia optimă se obţine prin încercări experimentale sau poate fi obţinută prin calcul grafic.

Procedeul poate fi condus pe şarje sau continuu. Când se lucrează pe şarje, o singură unitate de extracţie (formată din amestecător şi decantor) poate fi folosită succesiv.

Problema care se pune curent este să se găsească numărul unităţilor teoretice de extracţie, când se cunosc: 1) cantitatea; 2) compoziţia amestecului supus extracţiei; 3) cantitatea de solvent selectiv întrebuinţată în fiecare unitate de extracţie, şi 4) conţinutul maxim de component solubil B, care mai este admis în rafinatul final.

Calculul cu ajutorul graficului ternar (fig. 14) se efectuează în modul următor:

1. Se construeşte graficul ternar cu curba binodală şi cu liniile de legătură cunoscute (necesare pentru interpolare).
2. Se fixează, aşa cum s'a arătat la extracţia cu contact unic, punctele r_0 şi s_1, corespunzătoare compoziţiei amestecului iniţial şi solventului.
3. Se fixează punctul m_1 pe dreapta r_0s_1, astfel încât raportul $\overline{m_1r_0}/\overline{m_1s_1}$ să fie egal cu raportul S_1/R_0 între cantităţile cunoscute de solvent adăugit în prima unitate de extracţie şi cantitatea de amestec iniţial.
4. Se duce (prin interpolare) linia de legătură r_1e_1 care trece prin punctul m_1. Raportul între cantităţile de rafinat şi de extract formate în prima unitate de extracţie este $R_1/E_1 = \overline{m_1e_1}/\overline{m_1r_1}$.
5. Se uneşte punctul r_1 cu punctul s_1.
6. Se fixează punctul m_2, corespunzător amestecului global din a doua unitate de extracţie, pe baza raportului între cantităţile cunoscute de rafinat R_1 şi de solvent S_2, care se amestecă în această unitate: $\overline{m_2r_1}/\overline{m_2s_1} = S_2/R_1$.

7. Se repetă operaţiile 3 şi 4 asupra punctului m_2 şi se obţin compoziţiile şi cantităţile de rafinat R_2 şi de extract E_2, rezultate din unitatea a doua de extracţie.

8. Se repetă operaţiile 6 şi 7, obţinându-se punctele m_3, m_4, ... şi produsele R_3, R_4, ... ,E_3, E_4, ..., până când se atinge sau se depăşeşte compoziţia cerută a rafinatului final R_n.

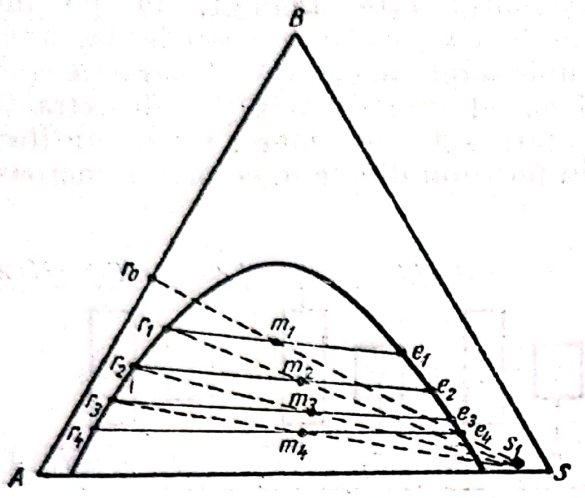


Fig. 14. Calculul extracţiei cu contact multiplu, cu ajutorul graficului ternar.

9. Numărul necesar al unităţilor de extracţie corespunde indicelui n al rafinatului care a depăşit puritatea impusă în datele problemei. Cantitatea totală de solvent necesară pentru extracţie este suma cantităţilor de solvent folosite în cele n unităţi de solvent.

Calculul grafic se poate face şi pornind dela compoziţia rafinatului final.

Când se impune un anumit număr de unităţi de extracţie sau când se cercetează efectul variaţiei cantităţii de solvent adăugite în fiecare unitate (cantitate care poate fi diferită, la diferitele unităţi) se procedează prin încercări succesive.

Calculul cu ajutorul diagramei S,B. Să se considere unitatea de extracţie n. In această unitate intră rafinatul R_{n-1}, din unitatea precedentă, şi se adaugă cantitatea S_n de solvent proaspăt. După amestecare se formează rafinatul R_n, care trece în unitatea următoare de extracţie $n+1$, şi extractul E_n, care se evacuează.

Notaţii:

- x — concentraţia în rafinat a unui component, în fracţie molară sau în procente de greutate;
- y — concentraţia în extract a unui component, în fracţie molară sau în procente de greutate;
- R — cantitatea de rafinat, în moli sau în kg;
- J — cantitatea de solvent care se găseşte într'o unitate de extracţie, pe mol sau kilogram de rafinat liber de solvent;
- E — cantitatea de extract, în moli sau în kg;
- S — cantitatea de solvent selectiv, adăugită în fiecare unitate de extracţie, în moli sau în kg.

Indici:

- $'$ (prim) se referă la cantităţi sau la concentraţii raportate la amestecul liber de solvent selectiv (raportate numai la componenţii A şi B);
- n se referă la unitatea de extracţie n;
- A se referă la componentul A (solventul din amestecul iniţial);
- B se referă la componentul solubil B;
- S se referă la solventul selectiv S.

Cu notaţiile de mai sus, bilanţul solventului selectiv S, în unitatea de extracţie n, este:

$$R'_{n-1}\, x'_{S,n-1} + S_n = R'_n\, x'_{S,n} + E'_n\, y'_{S,n} \qquad (1)$$

iar bilanțul componentului solubil B :

$$R'_{n-1}\, x'_{B,n-1} = R'_n\, x'_{B,n} + E'_n\, y'_{B,n}. \tag{2}$$

Bilanțul pentru suma componenților A și B este :

$$R'_{n-1} = R'_n + E'_n. \tag{3}$$

Dacă J_n este cantitatea de solvent care se găsește în unitatea de extracție n, pentru un mol sau pentru un kilogram de rafinat R'_{n-1} (liber de solvent), rezultă, din ecuația (1) :

$$J_n = x'_{S,n-1} + \frac{S'_n}{R'_{n-1}} = \frac{R'_n}{R'_{n-1}}\, x'_{S,n} + \frac{E'_n}{R'_{n-1}}\, y'_{S,n}. \tag{4}$$

Din ecuațiile (2) și (3) rezultă, după eliminarea lui E'_n :

$$y'_{B,n} - x'_{B,n-1} = \frac{R'_n}{R'_{n-1}}\,(y'_{B,n} - x'_{B,n}), \tag{5}$$

iar din ecuațiile (3) și (4) :

$$y'_{S,n} - J_n = \frac{R'_n}{R'_{n-1}}\,(y'_{S,n} - x'_{S,n}). \tag{6}$$

Din ecuațiile (5) și (6) se obține :

$$\frac{R'_n}{R'_{n-1}} = \frac{y'_{B,n} - x'_{B,n-1}}{y'_{B,n} - x'_{B,n}} = \frac{y'_{S,n} - J_n}{y'_{S,n} - x'_{S,n}}. \tag{7}$$

Pe diagrama S, B (fig. 15), punctul r_{n-1}, pe curba x_S, x_B a rafinatului, reprezintă rafinatul R_{n-1}, rezultat din unitatea $n-1$ și intrat în unitatea n ; coordonatele acestui punct sunt : abscisa $x'_{B,n-1}$, ordonata $x'_{S,n-1}$. Punctul j_n reprezintă cantitatea totală de solvent din unitatea n, provenit din rafinatul R_{n-1} și solventul proaspăt S_n. Acest punct are abscisa egală cu a punctului r_{n-1}, iar ordonata J_n este egală cu $x'_{S,n-1} + \frac{S'_n}{R'_{n-1}}$.

Prin decantare se separă două straturi care — presupunând că s'a ajuns la echilibrul fazelor — vor fi reprezentate prin punctele r_n și e_n, situate pe curbele de echilibru x_S, x_B și, respectiv, y_S, y_B. Punctele r_n și e_n se găsesc ducând linia de legătură care trece prin punctul j_n (prin interpolare grafică, pe baza liniilor de legătură cunoscute). Coordonatele punctului r_n sunt : abscisa $x'_{B,n}$ și ordonata $x'_{S,n}$, iar ale punctului e_n : abscisa $y'_{B,n}$ și ordonata $y'_{S,n}$. Din considerații de asemănare geometrică se regăsește ultima egalitate din relația (7).

Pentru determinarea numărului de unităţi teoretice de extracţie se procedează astfel :

1. Se fixează punctul $x_{B,0}$, care reprezintă concentraţia în component solubil B a amestecului iniţial R_0 supus extracţiei.

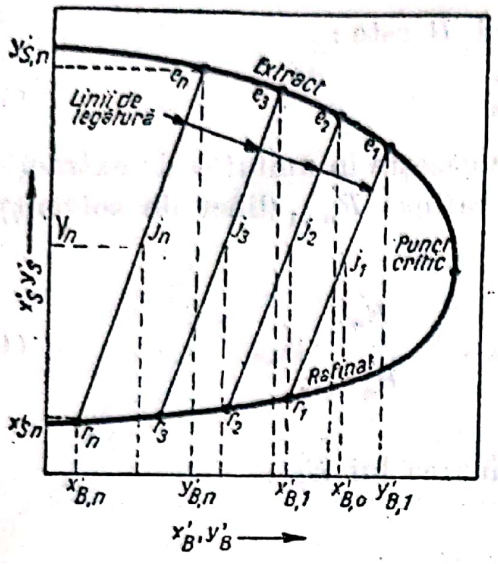


Fig. 15. Calculul extracţiei cu contact multiplu, cu ajutorul diagramei S,B.

2. Se fixează punctul j_1 pe verticala în $x_{B,0}$ şi cu ordonata J_1 egală cu raportul S_1/R_0 între cantitatea de solvent selectiv, adăugită în prima unitate de extracţie, şi cantitatea de amestec iniţial.

3. Se determină — prin interpolare grafică — linia de legătură care trece prin punctul j_1. Intersecţia acestei drepte cu curbele de echilibru x_S, x_B şi y_S, y_B sunt punctele r_1 şi e_1, reprezentând rafinatul R_1 şi extractul E_1, rezultate din prima unitate. Raportul cantităţilor de rafinat şi de extract se obţine după regula obişnuită : $R'_1/E'_1 = \overline{j_1e_1}/\overline{j_1r_1}$.

4. Pe verticala punctului r_1 se fixează punctul j_2, astfel încât distanţa r_1j_2 să fie egală cu S_2/R'_1, adică cu cantitatea de solvent adăugită în unitatea a doua de extracţie, pentru unitatea cantităţii de rafinat R'_1, venit din prima unitate de extracţie. Cantitatea de rafinat se socoteşte liberă de solvent.

5. Prin j_2 se duce dreapta de legătură şi se găsesc punctele r_2 şi e_2, care reprezintă rafinatul şi extractul din unitatea a doua de extracţie.

6. Se repetă operaţiile analoage operaţiilor 4 şi 5, până când se depăşeşte punctul r_f, care corespunde rafinatului final cu compoziţie impusă prin datele problemei.

Numărul necesar de unităţi teoretice de extracţie este egal cu numărul de linii de legătură astfel trasate până când se ajunge la un rafinat R_N, reprezentat printr'un punct r_N, a cărui abscisă $x_{B,N} < x_{B,f}$.

Metoda poate fi aplicată şi pornind dela punctul r_f, de abscisă $x_{B,f}$, şi procedând ca mai sus, până când abscisa lui j depăşeşte compoziţia $x_{B,0}$ a amestecului iniţial.

3. Extracţia cu contact multiplu în contracurent (schema din fig. 16)

Acest procedeu de extracţie este mai eficace decât extracţia în echicurent, descrisă mai sus, pentru acelaşi număr de unităţi de extracţie şi pentru aceeaşi cantitate de solvent.

Amestecul de separat este introdus în prima unitate de extracţie, iar solventul proaspăt, în ultima unitate. Rafinatele şi extractele succesive, care rezultă din unităţile instalaţiei, circulă în contracurent : rafinatele, dela prima, la ultima unitate, iar extractele, dela ultima către prima unitate de extracţie.

Determinarea numărului de unităţi teoretice de extracţie, cu ajutorul graficului ternar, în cazul extracţiei în contracurent, se face în modul următor :

1. Se construește graficul ternar cu curba binodală și cu liniile de legătură cunoscute (care vor servi pentru interpolare).

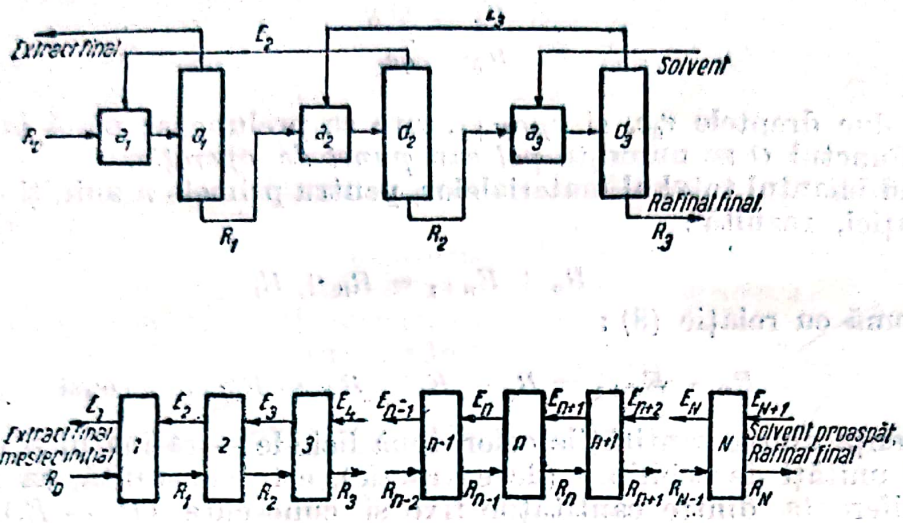


Fig. 16. Extracția cu contact multiplu în contracurent (schemă de principiu).

2. Se fixează punctul e_{N+1}, corespunzător solventului proaspăt E_{N+1}, introdus în ultima unitate N (fig. 17).

3. Se fixează punctul r_0, care reprezintă amestecul inițial supus extracției, pe latura AB a triunghiului.

4. Se fixează punctul r_N, corespunzător rafinatului final, a cărui compoziție în component B este impusă prin datele problemei și care se găsește pe curba binodală în apropierea vârfului A.

5. Se fixează punctul q, care reprezintă amestecul global între amestecul inițial R_0 și solventul $S = E_{N+1}$, care se introduc în instalație, a căror compoziție și ale căror cantități sunt cunoscute. Poziția punctului q pe dreapta $r_0 e_{N+1}$ rezultă din relația $\overline{qr_0}/\overline{qe_{N+1}} = E_{N+1}/R_0$, adică raportul dintre distanțele $\overline{qr_0}$ și $\overline{qe_{N+1}}$ trebue să fie egal cu cantitatea de solvent introdusă în instalație pe kilogramul de amestec supus extracției.

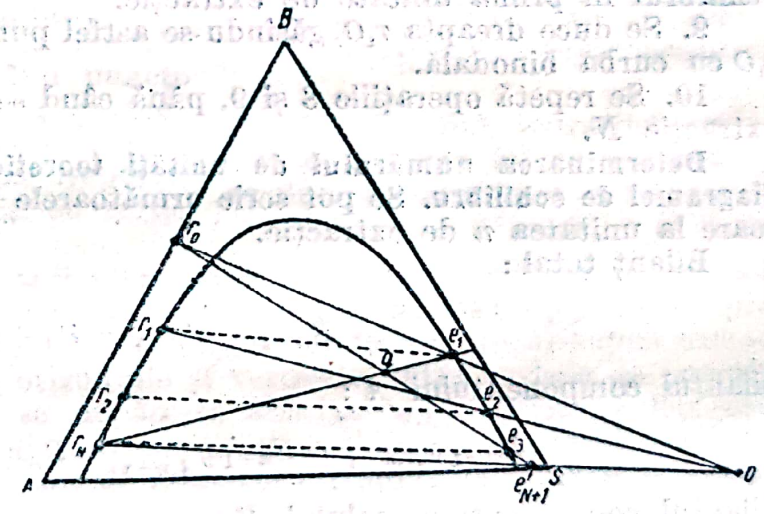


Fig. 17. Calculul extracției cu contact multiplu în contracurent, cu ajutorul graficului ternar.

6. Se unește r_N cu q și se prelungește dreapta până la intersecția cu curba binodală în e_1. Acest punct reprezintă extractul final, care iese din prima unitate de extracție, pentrucă și suma lichidelor R_N și E_1, care ies din instalația de extracție, dau același amestec global (reprezentat tot prin punctul q) ca și suma lichidelor R_0 și E_{N+1}, intrate în instalație:

$$R_0 + E_{N+1} = R_N + E_1. \qquad (8)$$

Raportul dintre cantitățile finale de rafinat R_f și de extract E_1 rezultă din relația :

$$\frac{E_1}{R_N} = \frac{\overline{qr_N}}{\overline{qe_1}}.$$

7. Se duc dreptele r_0e_1 și r_Ne_{N+1}, care se prelungesc până la intersecția lor în O. Punctul O se numește *pol* sau *punct de operație*.

Făcând bilanțul total al materialelor, pentru primele n unități de extracție ale instalației, rezultă :

$$R_0 + E_{n+1} = R_n + E_1$$

sau, împreună cu relație (8) :

$$R_n - E_{n+1} = R_0 - E_1 = R_N - E_{N+1} = \text{const} \qquad (9)$$

adică diferența dintre cantitățile celor două lichide — rafinatul și extractul — între două unități de echilibru (de extracție), este constantă, ca fiind egală, atât cu diferența dintre cantitățile fixe și cunoscute $(R_0 - E_1)$, dinaintea primei unități, cât și cu diferența $(R_N - E_{N+1})$ a cantităților de lichide după ultima unitate de extracție. O astfel de relație (întâlnită, atât la absorbția gazelor cât și la rectificare) se numește *relație de operație*. Interpretarea grafică a relației (9) este concurența în punctul O a dreptelor care trec prin punctele r_n și e_{n+1} de pe curba binodală.

8. Prin e_1 se duce (prin interpolare) linia de legătură e_1r_1, care reprezintă echilibrul în prima unitate de extracție.

9. Se duce dreapta r_1O, găsindu-se astfel punctul e_2, la intersecția dreptei r_1O cu curba binodală.

10. Se repetă operațiile 8 și 9, până când se ajunge la ultima unitate de extracție N.

Determinarea numărului de unități teoretice de extracție, cu ajutorul diagramei de echilibru. Se pot scrie următoarele bilanțuri de materiale, referitoare la unitatea n de extracție.

Bilanț total :

$$R_{n-1} + E_{n+1} = R_n + E_n;$$

bilanțul componentului A :

$$R_{n-1}\,x_{A,n-1} + E_{n+1}\,y_{A,n+1} = R_n x_{A,n} + E_n\,y_{A,n};$$

bilanțul componentului solubil B :

$$R_{n-1}\,x_{B,n-1} + E_{n+1}\,y_{B,n+1} = R_n x_{B,n} + E_n\,y_{B,n}.$$

Astfel de relații pot fi scrise pentru fiecare unitate de extracție, pentru o grupă oarecare de unități sau pentru întreaga instalație. De exemplu, bilanțul componentului solubil B, pentru grupa ultimelor unități, începând cu unitatea $n + 1$, este :

$$R_n x_{B,n} + E_{N+1}\,y_{B,N+1} = R_N x_{B,N} + E_{n+1}\,y_{B,n+1}$$

sau, în altă formă :

$$y_{B,n+1} = \frac{R_n}{E_{n+1}}\,x_{B,n} - \frac{R_N}{E_{n+1}}\,x_{B,N} + \frac{E_{N+1}}{E_{n+1}}\,y_{B,N+1}. \qquad (10)$$

Scanned with OKEN Scanner

Ecuaţia (10) reprezintă o relaţie de operaţie, pentrucă este o relaţie între compoziţia extractului $y_{B,n+1}$ şi a rafinatului $x_{B,n}$, între unităţile n şi $n+1$ de extracţie. In diagrama de echilibru, relaţia (10) reprezintă *linia de operaţie* care, pentru extracţie, este o curbă (din cauză că, pe lângă variabilele $y_{B,n+1}$ şi $x_{B,n}$, mai există şi variabilele R_n şi E_{n+1}), spre deosebire de alte operaţii de separare (absorbţia gazelor, rectificare), la care linia de operaţie este o dreaptă.

Pentru calculul numărului de unităţi teoretice de extracţie se recomandă următoarea metodă, care foloseşte, atât graficul ternar, cât şi diagrama de echilibru (fig. 18):

1. Cu ajutorul liniilor de legătură cunoscute şi al altor linii, obţinute — prin interpolare — în graficul ternar, se construeşte curba de echilibru, fixând puncte ale căror coordonate $x_{B,n}$ $y_{B,n}$ corespund concentraţiei în component B a punctelor de intersecţie r_n şi e_n între liniile de legătură şi curba binodală a graficului ternar.

2. Se determină, tot în graficul ternar, poziţia punctului de operaţie O, în modul arătat la p. 974.

3. Din punctul de operaţie se duc, pe graficul ternar, la întâmplare, drepte care taie curba binodală. Punctele de intersecţie sunt puncte de felul r_n, e_{n+1}.

4. Se construeşte curba de operaţie în diagrama de echilibru, fixând puncte ale căror coordonate $x_{B,n}$, $y_{B,n+1}$ corespund concentraţiei în component B a punctelor r şi e, dela intersecţia dreptelor duse din punctul de operaţie cu curba binodală.

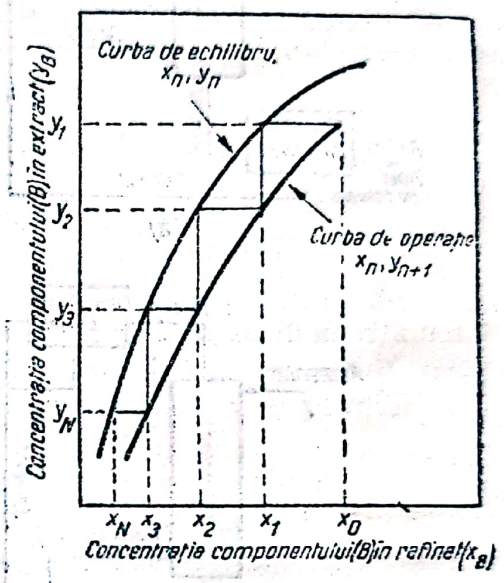


Fig. 18. Calculul extracţiei cu contact multiplu în contracurent cu ajutorul diagramei de echilibru.

5. Pe diagrama de echilibru se construesc, în modul arătat mai sus, curbele de echilibru şi de operaţie. Pornind din punctul de abscisă $x_{B,0}$, care reprezintă concentraţia cunoscută a componentului B în amestecul supus extracţiei, se duc, succesiv, drepte orizontale şi verticale, între curbele de operaţie şi de echilibru, până când se depăşeşte abscisa $x_{B,f}$, adică se depăşeşte concentraţia cerută rafinatului prin condiţiile problemei. Numărul unităţilor necesare pentru extracţie este dat de numărul orizontalelor trasate în această construcţie grafică.

4. Extracţia în contracurent, cu reflux

In procedeele de extracţie în contracurent (fig. 19 a), separarea componenţilor A şi B din amestecul iniţial supus extracţiei tinde către o limită care nu poate fi depăşită, oricât s'ar mări numărul unităţilor de extracţie sau înălţimea extractorului (v. şi Extracţia diferenţială de la paragraful 5). Compoziţia limită a extractului este dată de echilibrul teoretic cu amestecul iniţial. Numai când componentul A şi solventul S sunt perfect nemiscibili, se poate ajunge la o separare totală a componenţilor A şi B (rafinat format numai din componentul A, şi extract format numai din componenţii B şi S).

Extracția cu reflux constă în readucerea în extractor a unei porțiuni din produsele rezultate: fie numai a rafinatului, fie numai a extractului, fie a ambelor produse, cu rezultatul unei separări mai înaintate.

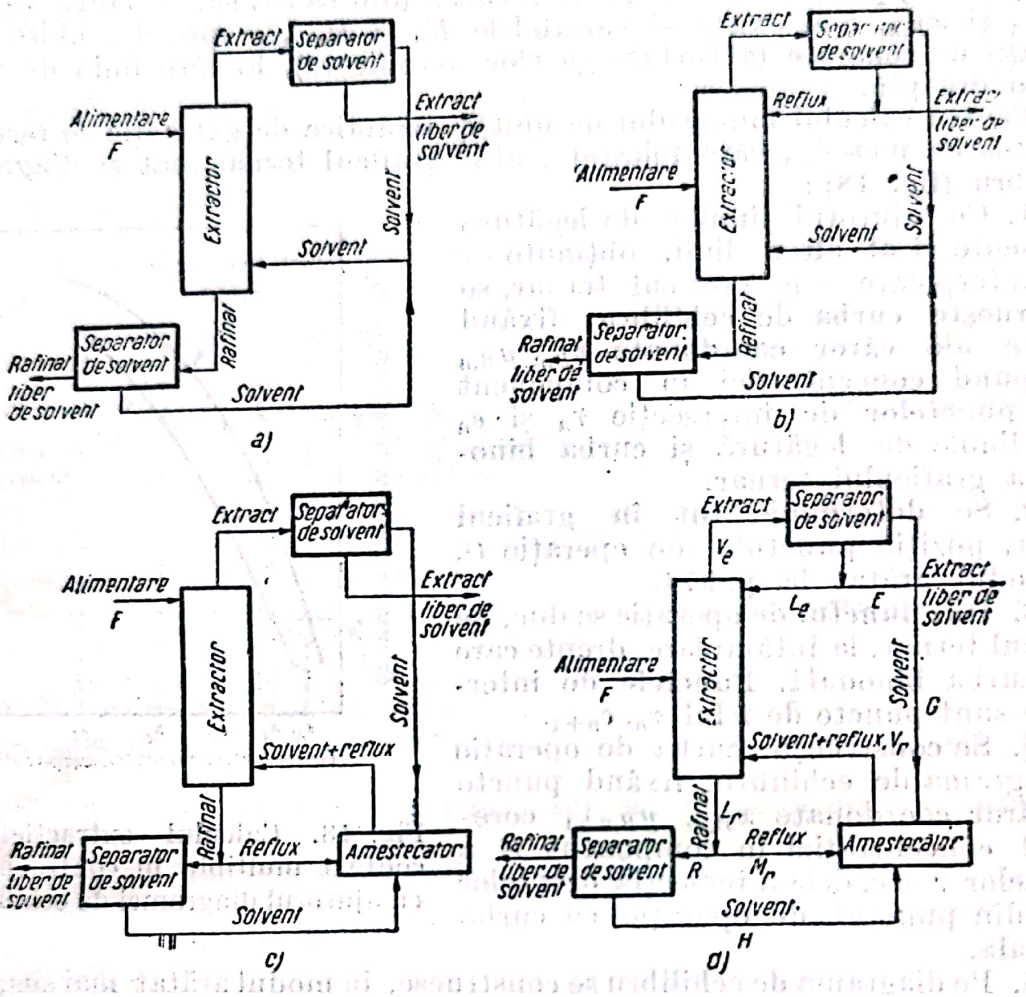


Fig. 19. Extracția continuă în contracurent:
a) — fără reflux; *b)* — cu reflux de extract; *c)* — cu reflux de rafinat; *d)* — cu reflux de extract și de rafinat.

In procedeul cu reflux de extract (fig. 19 *b*), o parte din extract este readusă în extractor, după ce s'a separat solventul (este mai rațional să se separe solventul numai până la punctul de saturație a extractului în solvent). Prin această readucere a unei cantități de component B se mărește proporția componentului B față de A, și rezultă un extract mai bogat în B și mai sărac în A, decât în procedeul fără reflux.

In procedeul cu reflux de rafinat (fig. 19 *c*) se readuce în extractor o parte din rafinat, după ce a fost amestecată cu solventul recuperat din produsele extracției (este rațional ca proporția dintre rafinatul reintrodus și solventul selectiv să corespundă punctului de saturație a solventului cu component A). Deoarece prin reflux se aduce, la extremitatea extractorului, o cantitate de component A. echilibrul cu solventul se stabilește pentru un rafinat cu un conținut mai scăzut în component B, decât dacă s'ar lucra fără reflux.

Lucrând simultan, atât cu reflux de extract, cât și cu reflux de rafinat (fig. 19 *d*), se obțin avantajele ambelor procedee.

Cu reflux de rafinat, alimentarea cu amestec inițial se face la extremitatea opusă a extractorului (unde se evacuează extractul); cu reflux de extract

(sau de extract și rafinat), alimentarea se face într'un punct intermediar al extractorului.

Un alt avantaj al extracției cu reflux este că se pot folosi și solvenți mai puțin selectivi, pentru componentul extras B, sau chiar selectivi, pentru celălalt component (A) al amestecului inițial.

Desavantajul este că, la un anumit debit de amestec inițial supus extracției, se face să circule prin extractor o cantitate mai mare de solvent selectiv, ceeace este echivalent cu un consum mai mare de căldură necesară pentru recuperarea solventului.

Calculul numărului de unități teoretice de extracție, cu ajutorul diagramei S, B și al graficului ternar. Relațiile analitice pe care se bazează metoda grafică de calcul sunt analoage celor folosite pentru diagrama i,x dela rectificare și derivă dintr'o serie de bilanțuri de materiale.

Notații:

$r_e = L_e/V_e$ este raportul de reflux pentru extract;

$r_r = L_r/V_r$ — raportul de reflux pentru rafinat;

$y_{S,e}$ — concentrația componentului S în refluxul de extract, raportată la suma componenților A și B, în kg S/kg$(A+B)$;

$x_{s,r}$ — concentrația componentului S în rafinatul ieșit din extractor, raportată la suma componenților A și B, în kg S/kg $(A+B)$;

E — debitul de extract produs de instalație;

F — debitul de alimentare cu amestec inițial;

G — debitul de solvent (component S) separat din extract în separatorul de solvent;

L_e — debitul refluxului de extract;

L_r — debitul de rafinat ieșit din extractor;

M_r — debitul de rafinat spre amestecător;

H — debitul de solvent recuperat din rafinat;

$Q = G + H$;

R — debitul de rafinat produs de instalație;

$V_e = L_e + E + G$ — debitul de lichid (extract) care iese din extractor și intră în separatorul de solvent;

$V_r = M_r + Q$ — debitul de lichid introdus în extractor, la extremitatea corespunzătoare refluxului de rafinat.

Calculul grafic pentru determinarea numărului de unități teoretice de extracție, aplicat la un sistem ternar, format din amestecul inițial, cu componenții A și B complect miscibili, și cu solventul selectiv S, parțial miscibil cu A și B, când se extrage componentul B, se efectuează în modul următor (fig. 20):

1. Pe baza graficului ternar sau a determinărilor experimentale se construesc curbele x_S, x_B și y_S, y_B, împreună cu o serie de linii de legătură. Pentru metoda de interpolare a liniilor de legătură, v. diagrama i,x, din secțiunea „Distilare și rectificare".

2. Se fixează punctele $x_{B,f}$, $x_{B,r}$ și $y_{B,e}$ corespunzătoare concentrațiilor cunoscute în component de extras B din amestecul de alimentare, din rafinatul final și din extractul final.

3. Se fixează punctul de operaţie O_e, pentru porţiunea de concentrare a componentului B în extract, pe verticala de abscisă $y_{B,e}$, la o înălţime determinată de una dintre următoarele relaţii :

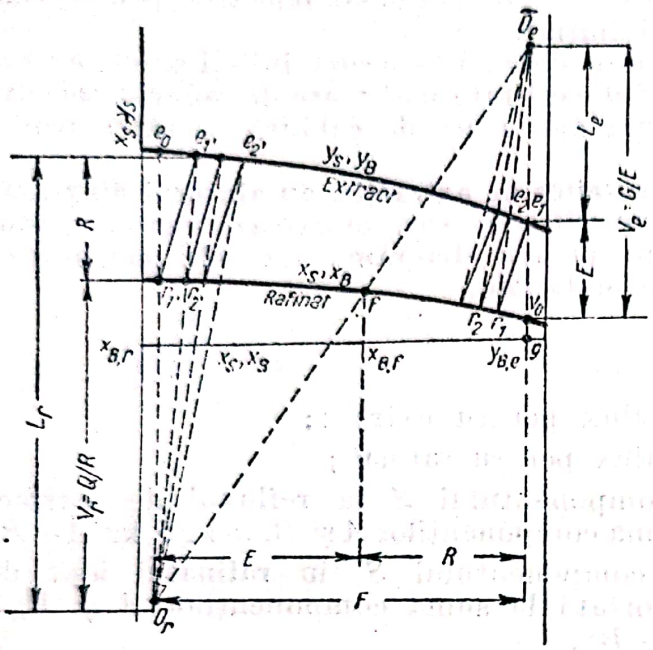


Fig. 20. Calculul extracţiei în contracurent, cu reflux, cu ajutorul diagramei S,B.

$$a)\quad \overline{gO_e} = \frac{G}{E} + y_{S,e};$$

$$b)\quad \frac{\overline{e_1O_e}}{\overline{r_0O_e}} = \frac{L_e}{V_e};$$

$$c)\quad \overline{e_1O_e} = \frac{r_e}{1 - r_e}\,\overline{e_1r_0}.$$

4. Se fixează punctul de operaţie O_r, pentru secţiunea de epuizare a componentului B din rafinat, pe verticala de abscisă $x_{B,r}$, la un nivel determinat de una dintre următoarele posibilităţi :

$$a)\quad \text{ordonata} = \frac{Q}{R} - x_{S,r};$$

$$b\quad \overline{r_1O_r} = \frac{1}{r_r - 1}\,\overline{e_0r_1'};$$

$c)$ intersecţia verticalei în $x_{B,r}$ cu dreapta fO_e.

5. Din punctul e_1 se duce linia de legătură e_1r_1.

6. Se uneşte r_1 cu O_e, prin linia secţională r_1O_e, determinând astfel punctul e_2, la intersecţia cu curba y_S,y_B.

7. Se repetă operaţiile 5 şi 6, până când se atinge sau se depăşeşte punctul f, corespunzător amestecului de alimentare F.

Numărul unităţilor teoretice de extracţie, pentru secţiunea de concentraţie a extractorului, corespunde cu numărul liniilor de legătură rezultate din operaţiile 5 şi 7.

8. Din punctul r_1' se duce linia de legătură r_1', e_1'.

9. Se uneşte e_1' cu O_r, determinând astfel punctul r_2' la istersecţia cu curba x_Sx_B.

10. Se repetă operaţiile 8 şi 9, până când se atinge sau se depăşeşte punctul corespunzător amestecului F.

Numărul unităţilor teoretice de extracţie, pentru secţiunea de epuizare a extractorului, corespunde cu numărul liniilor de legătură rezultate din operaţiile 8 şi 10.

Din adunarea numărului de unităţi de extracţie din ambele secţiuni (de concentraţie şi de epuizare ale extractorului) rezultă numărul total de unităţi teoretice de extracţie pe care trebue să le aibă extractorul, pentru a obţine separarea componenţilor A şi B, aşa cum este impusă prin datele problemei

Pentru a obţine numărul unităţilor reale de extracţie, se împarte numărul unităţilor teoretice găsit mai sus, cu randamentul (eficacitatea) unităţilor, mărime care trebue determinată experimental sau trebue obţinută din comparaţie cu instalaţii asemănătoare, în care se lucrează cu acelaşi sistem ternar, în condiţii mai mult sau mai puţin asemănătoare celor din instalaţia care se proiectează.

Scanned with OKEN Scanner

Reflux minim. Ca şi la rectificare, şi la extracţia cu reflux există o valoare minimă a refluxului, numită reflux minim, care corespunde, teoretic, unui număr infinit de unităţi teoretice de extracţie. Refluxul minim de extract — respectiv de rafinat — corespunde grafic cu poziţia punctelor de operaţie O'_e, respectiv O'_r, pentru care una dintre liniile secţionale coincide, ca direcţie cu o linie de legătură. Deobicei, această linie de legătură este cea din apropierea punctului de alimentare f.

Valoarea refluxului minim este dată de relaţia :

pentru refluxul de extract :

$$r_{e,min} = \left(\frac{L_e}{V_e}\right)_{min} = \frac{O'_e e_1}{O'_e r_0},$$

pentru refluxul de rafinat :

$$r_{r,min} = \left(\frac{L_r}{V_r}\right)_{min} = \frac{O'_r r_0}{O'_r r'_1}.$$

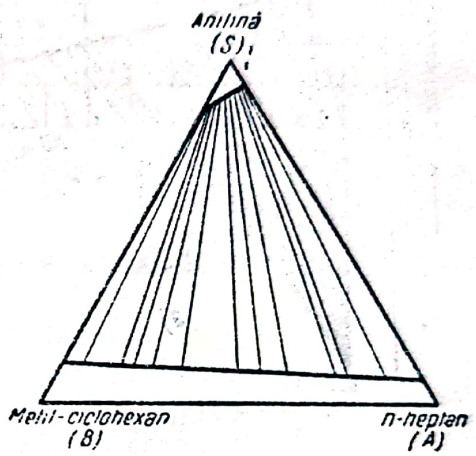


Fig. 21. Graficul ternar pentru sistemul *n*-heptan — metilciclohexan — anilină.

In consideraţiile precedente s'a presupus că toate lichidele : amestecul iniţial (de alimentare), extractul final, rafinatul final, cum şi refluxul de rafinat şi de extract ies sau intră saturate în solvent, ceeace înseamnă că, în diagramă, punctele corespunzătoare se găsesc pe curbele x_S, x_B sau y_S, y_B. Când lichidele nu îndeplinesc această condiţie, poziţia lor se găseşte pe baza compoziţiei în componenţii S şi B ; deobicei, amestecul supus extracţiei nu conţine solvent ; punctul reprezentativ se găseşte pe axa absciselor.

Exemplu : Un amestec care conţine 50 % *n*-heptan şi 50 % metilciclohexan trebue separat într'un lichid (rafinatul) cu 90 % *n*-heptan şi 10 % metilciclohexan şi într'un lichid (extractul) cu 90 % metilciclohexan şi 10 % *n*-heptan, prin extracţie cu contact multiplu în contracurent ; solventul este anilina.

Să se determine, cu ajutorul diagramei S,B : *a*) refluxul minim ; *b*) numărul minim de unităţi de extracţie (la reflux total), şi *c*) numărul unităţilor de extracţie la un reflux de extract $L_e/E = 5$.

In sistemul *n*-heptan (A) — metilciclohexan (B) — anilină (S) (fig. 21) componenţii A şi B sunt perfect miscibili între ei, iar S este parţial miscibil cu A şi B.

Fig. 22. reprezintă soluţiile grafice ale problemei.

In diagrama S,B, curba y_S, y_B este apropiată de o linie dreaptă, iar curba x_S, x_B se confundă, practic, cu axa absciselor, din cauza micii solubilităţi a anilinei în ceilalţi componenţi ai sistemului.

Rezultate :

a) Refluxul minim (fig. 22 *a*) $= \overline{O'_e e_1}/\overline{e_1 r_0} = 3$.

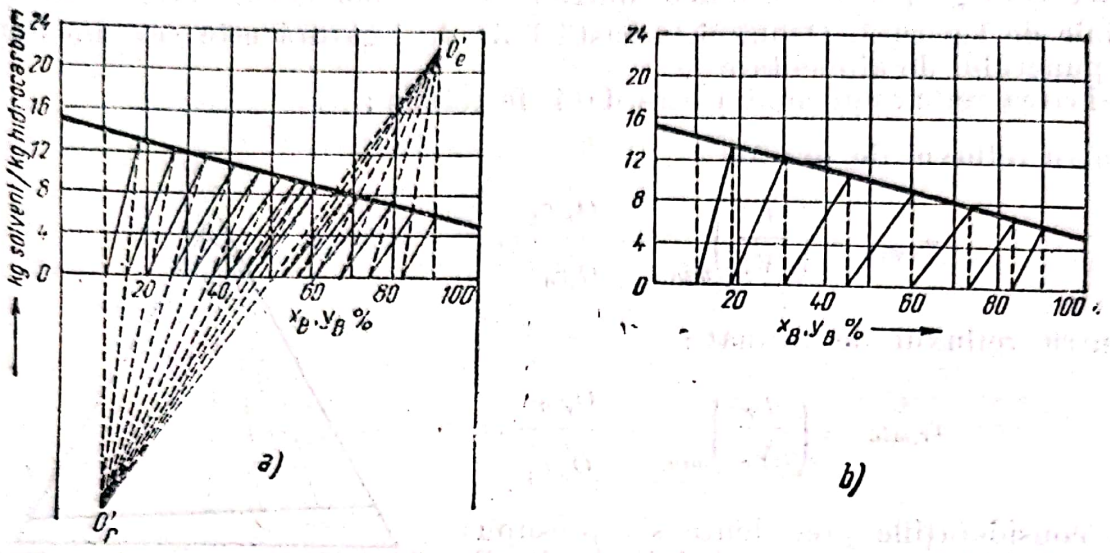
b) Numărul minim al unităţilor toretice de extracţie (la reflux total), fig. 22 *b* = 7.

c) Numărul unităţilor teoretice de extracţie la refluxul dat (fig. 22 *c*) = 11,5.

5. Extracţia diferenţială în contracurent

Extracţia diferenţială în contracurent se realizează într'un extractor constituit dintr'o coloană cu umplutură sau dintr'un turn de pulverizare, în

care unul dintre lichide (rafinatul sau extractul) — numit *faza continuă* — circulă continuu într'un sens, iar celălalt lichid, dispersat ca picături — *faza dispersă* — străbate faza continuă în sens contrar. După densităţile lichidelor faza, dispersă va circula de jos în sus sau de sus în jos.



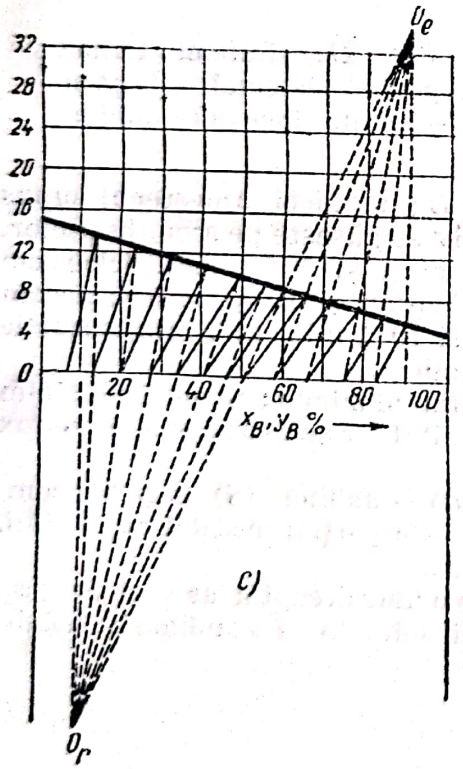


Fig. 22. Calculul grafic al exemplului dela p. 979.

a—determinarea refluxului minim; *b*—determinarea numărului minim de unităţi de extracţie (la reflux total; *c*—determinarea numărului de unităţi de extracţie la refluxul dat.

In celelalte procedee de extracţie se presupune că, în fiecare unitate de extracţie, cele două lichide între care se face schimbul componentului B au timp suficient şi contactul este destul de bun pentru a ajunge la echilibru. Deaceea, în consideraţiile precedente nu au intervenit timpul sau viteza de extracţie. Intr'un turn de extracţie sau într'o coloană cu umplutură, în care cele două lichide circulă continuu în contracurent, echilibrul nu este atins în niciun punct al extractorului şi transferul componentului B din rafinat în extract se bazează tocmai pe inexistenţa echilibrului. In aceste condiţii, viteza de difuziune a componentului B este factorul determinant în extracţia diferenţială.

Procesul extracţiei diferenţiale este analog absorbţiei gazelor.

In teoria difuziunii se consideră că viteza transferului de masă dintr'o fază într'alta este determinată de trecerea prin două straturi (filme) vecine cu suprafaţa de separare între faze (interfaţa); înăuntrul fazelor, transportul componentului B se face prin convecţie (amestecare).

Relaţiile de difuziune folosite pentru calculul absorbţiei gazelor sunt, în principiu, valabile şi pentru extracţia lichid-lichid. La absorbţia gazelor, unul dintre straturile limită este lichid, iar celălalt este gazos şi

se face ipoteza că afară, de componentul care difuzează, ceilalți componenți sunt nemiscibili. La extracția lichid-lichid, ambele straturi limită sunt lichide, iar ceilalți componenți sunt, în general, parțial miscibili. Deaceea, relațiile obișnuite de difuziune dau rezultate mai bune, când sunt aplicate la sistemele în care componenții A și S sunt practic nemiscibili.

Notații:

a este suprafața specifică efectivă de contact, în m^2/m^3;
b — grosimea stratului limită, în m;
c — concentrația componentului B, în kmoli/m^3;
$\bar{c}$ — concentrația medie a componenților, în kmoli/m^3;
c^* — concentrația în component B a unei faze, care ar fi în echilibru cu concentrația lui B din cealaltă fază, în kmoli/m^3;
d_u — diametrul nominal al umpluturii, în m;
h — înălțimea (parțială) a unei unități de transfer = înălțimea unei unități de transfer dedusă pe baza unei singure faze, în m;
k — coeficientul (parțial) de difuziune, în kmoli/h·m^2(kmoli/m^3) = = m/h;
m — constantă;
$m = dx/dy$ — panta curbei de echilibru, în coordonate x, y;
$m' = dc_e/dc_r$ — panta curbei de echilibru, în coordonate c_e, c_r;
n — constantă;
n_t — numărul (parțial al) unităților de transfer (considerat pentru o singură fază);
w — viteza, în m/h;
x — fracția molară a componentului B în rafinat;
x_{Am} — media logaritmică a fracției molare a componentului A în lichid (rafinat) și la interfață;
x_{Sm} — media logaritmică a fracției molare a solventului în lichid și la interfață;
x^* — fracția molară a exponentului B în rafinat, care ar fi în echilibru cu fracția molară y în extract;
$(1-x)_f$ — media logaritmică între $(1-x)$ și $(1-x^*)$;
y — fracția molară a componentului B în extract;
y^* — fracția molară a componentului B în extract, care ar fi în echilibru cu fracția molară x în rafinat;
A — suprafața prin care se face difuziunea componentului B, în m^2;
C — constantă;
D — constanta de difuziune, în m^2/h;
H — înălțimea totală a unei unități de transfer (calculată pe baza ambelor faze), în m;
I — înălțimea extractorului, în m;
K — coeficient total de difuziune, în kmoli/h·m^2 (kmoli/m^3) = m/h;
L_1 — debitul de lichid liber de solvent, în kmoli $(A+B)$/h;
L — debitul de lichid, în kmoli/h;
N — cantitatea de component B, difuzat în unitatea de timp, în kmoli/h;
N_t — numărul (total al) unităților teoretice de transfer (considerat pentru ambele faze);
Nu' — numărul lui Nusselt pentru difuziune;
Pr' — numărul lui Prandtl pentru difuziune;

Scanned with OKEN Scanner

Re — numărul lui Reynolds;
S — secțiunea extractorului, în m^2;
V — volumul extractorului, în m^3;
η — viscozitatea lichidului, în $kg/h \cdot m$;
ρ — densitatea lichidului, în kg/m^3;

Indici:

c se referă la faza continuă;
d — faza discontinuă (dispersă);
e — extract;
i — interfață;
r — rafinat;
A — componentul A;
B — componentul solubil B, care trebue extras;
L — interiorul lichidului, departe de interfață;
S — solventul S;
1 — extremitatea extractorului cu lichide bogate în B;
2 — extremitatea extractorului cu lichide sărace în B.

Ecuațiile difuziunii

Ca și la absorbția unui gaz într'un lichid, numărul N de moli de component B care difuzează prin stratul limită de lichid, în unitatea de timp și printr'o suprafață dA, este:

$$dN = \pm k (c_L - c_i)\, dA = \pm \overline{kc}\, (x_L - x_i)\, dA. \qquad (11)$$

Semnul $\pm$ depinde de sensul în care se face difuziunea.

Pentru difuziunea prin stratul limită al extractului:

$$dN = k_e (c_{e,i} - c_{e,L})\, dA = k_e \overline{c_e}\, (y_{e,i} - y_{e,L})\, dA, \qquad (12)$$

iar pentru difuziunea prin stratul limită al rafinatului:

$$dN = k_r (c_{r,L} - c_{r,i})\, dA = k_r \overline{c_r}\, (x_{r,L} - y_{r,i})\, dA. \qquad (13)$$

Coeficienții de difuziune k_e și k_r sunt legați de constantele de difuziune D_e și D_r, prin relațiile:

$$k_r = \frac{D_r}{b_r x_{r,Am}} \qquad k_e = \frac{D_e}{b_e x_{e,Sm}}$$

în care s'a presupus că rafinatul nu conține decât componenții A și B, iar extractul, componenții B și S. Grosimile b_r și b_e sunt funcții de numărul lui Reynolds.

Incercările experimentale au arătat că coeficienții de difuziune k pot fi exprimați prin funcții analoage celor în care se exprimă coeficienții (parțiali) de transmitere de căldură:

$$Nu' = f(Re, Pr')$$

sau chiar,

$$Nu' = C\, Re^m Pr'^n$$

unde

$$Nu' = k d_u / D_L$$
$$Re = w d_u \rho / \eta$$
$$Pr' = \eta / D_L \rho$$

sau, explicit,

$$k = C \frac{D_L}{d_u} \left(\frac{w d_u \rho}{\eta} \right)^m \left(\frac{\eta}{D_L \rho} \right)^n$$

sau

$$k = C D_L^{1-n} w^m d_u^{m-1} (\rho/\eta)^{m-n}.$$

Coeficienți totali de difuziune

Coeficienții (parțiali) de difuziune k_e și k_r sunt greu de determinat experimental; deaceea se caută să se bazeze calculele pe coeficienții totali de difuziune, care țin seamă de difuziunea prin ambele straturi limită, definiți de ecuațiile :

$$\mathrm{d}N = K_e (c_e^* - c_{e,L}) \, \mathrm{d}A \tag{14}$$

$$\mathrm{d}N = K_r (c_{r,L} - c_r^*) \, \mathrm{d}A \tag{15}$$

mărimile noi introduse c_e^* și c_r^* se găsesc cu ajutorul curbei de echilibru.

Dacă, pentru sistemul studiat, legea ideală de distribuție este valabilă, adică dacă curba de echilibru în coordonate de concentrație este o linie dreaptă,

$$\frac{c_{e,i}}{c_{r,i}} = \frac{c_{e,L}}{c_r^*} = \frac{c_e^*}{c_{r,L}} = m' \tag{16}$$

unde m' este panta liniei de echilibru.

Din ecuațiile (12) și (13), rezultă :

$$c_{e,i} - c_{e,L} = \frac{1}{k_e} \frac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}A} \tag{17}$$

$$c_{rL} - c_{r,i} = \frac{1}{k_r} \frac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}A}. \tag{18}$$

Inlocuind în relația (18) cu concentrațiile corespunzătoare echilibrului, se obține împreună cu ecuația (16) :

$$c_e^* - c_{e,i} = \frac{m'}{k_r} \frac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}A}. \tag{19}$$

Adunând relațiile (17) cu (19) și comparând cu relația (14), rezultă :

$$K_e = \frac{1}{\frac{1}{k_e} + \frac{m'}{k_r}} \tag{20}$$

și, în mod analog,

$$K_r = \frac{1}{\frac{1}{k_r} + \frac{1}{m' k_e}}. \tag{21}$$

Unele noțiuni deduse în teoria generală a difuziunii, se aplică la extracție în următoarele forme :

a) **Numărul (parțial al) unităților de transfer (considerat) pentru fiecare fază).**

Pentru rafinat :

$$n_{t,r} = \int_{x_2}^{x_1} \frac{x_{Am}}{(1-x)(x-x_i)}\,dx = \frac{k_r\, x_{Am}\, \overline{c_r}}{L'_r}\,dA\,; \tag{22}$$

pentru extract :

$$n_{t,e} = \int_{y_2}^{y_1} \frac{x_{Sm}}{(1-y)(y_i-y)}\,dy = \frac{k_e\, x_{Sm}\, \overline{c_e}}{L'_e}\,dA. \tag{23}$$

Pentru lichide diluate în component B, ecuațiile (22) și (23) devin :

$$n_{t,r} = \int_{x_2}^{x_1} \frac{1}{x-x_i}\,dx = \frac{k_r x_{Am} \overline{c_r}}{L'_r}\,dA, \tag{24}$$

$$n_{t,e} = \int_{y_2}^{y_1} \frac{1}{y_i-y}\,dy = \frac{k_e x_{Sm} \overline{c_e}}{L'_e}\,dA. \tag{25}$$

b) **Numărul (total al) unităților de transfer (considerat pentru ambele faze).** Prin raportare la rafinat :

$$N_{t,r} = \int_{x_2}^{x_1} \frac{(1-x)_f\,dx}{(1-x)(x-x^*)} = \int_{x_2}^{x_1} \frac{dx}{(1-x)\ln\dfrac{1-x^*}{1-x}} = \frac{K_r\, \overline{c_r}\,(1-x)_f}{L'_r}\,A\,; \tag{26}$$

prin raportare la extract :

$$N_{t,e} = \int_{y_2}^{y_1} \frac{(1-y)_f\,dy}{(1-y)(y^*-y)} = \int_{y_2}^{y_1} \frac{dy}{(1-y)\ln\dfrac{1-y}{1-y^*}} = \frac{K_e\, \overline{c_e}\,(1-x)_f}{L'_e}\,A. \tag{27}$$

Pentru lichidele diluate în component B, ecuațiile (26) și (27) devin :

$$N_{t,r} = \int_{x_2}^{x_1} \frac{1}{x-x^*}\,dx, \tag{28}$$

$$N_{t,e} = \int_{y_2}^{y_1} \frac{1}{y^*-y}\,dy. \tag{29}$$

c) **Înălțimea (parțială a) unei unități de transfer (considerată pentru fiecare fază).** Pentru rafinat :

$$h_r = \frac{I}{n_{t,r}} = \frac{IL_r'}{k_r x_{Am} \overline{c_r} A} = \frac{IL_r'}{k_r x_{Am} \overline{c_r} aV} = \frac{L_r'}{k_r x_{Am} \overline{c_r} aS};$$

pentru extract :

$$h_e = \frac{I}{n_{t,e}} = \frac{IL_e'}{k_e x_{Sm} \overline{c_e} A} = \frac{IL_e'}{k_e x_{Sm} \overline{c_e} aV} = \frac{L_e'}{k_e x_{Sm} \overline{c_e} aS},$$

d) **Înălțimea (totală a) unei unități de transfer (considerată pentru ambele faze).** Raportată la rafinat :

$$H_r = \frac{I}{N_{t,r}} = \frac{L_r'}{K_r a \overline{c_r} (1-x)_f S}$$

sau

$$H_r = h_r + h_e \frac{mL_r' (1-x)_f}{L_e' (1-y)_f};$$

raportată la extract :

$$H_e = \frac{I}{N_{t,e}} = \frac{L_e'}{K_e a \overline{c_e} (1-y)_f S}, \qquad (29\,b)$$

sau

$$H_e = h_e + h_r \frac{L_e' (1-y)_f}{mL_r' (1-x)_f}.$$

Când lichidele sunt diluate în B, dispar termenii $(1-x)_f$ și $(1-y)_f$ din ecuațiile de mai sus.

Calculul turnurilor de extracție

La extractoarele cu umplutură, prin care cele două lichide curg în contracurent, difuziunea se face prin stratul de lichid care se prelinge pe corpurile de umplere. Dacă se notează cu a suprafața specifică efectivă, adică metri pătrați de suprafață activă a umpluturii pe metrul cub, rezultă

$$dA = a\,dV. \qquad (30)$$

unde dV este un element infinitezimal al volumului turnului. Suprafața specifică efectivă a umpluturii nu coincide cu suprafața geometrică pe unitatea de volum. In extractoarele fără umplutură, în care faza dispersă circulă, sub formă de picături, prin faza continuă care umple extractorul, difuziunea se face prin suprafața picăturilor care urcă sau coboară și care separă cele două

faze; în acest caz, mărimea a reprezintă suprafaţa picăturilor care se găsesc într'un metru cub din volumul util al extractorului.

Calculul înălţimii sau al volumului extractorului.

Metoda 1. Din ecuaţiile (14), (15) şi (30) rezultă:

$$dN = K_e (c_e^* - c_{e,L})\, a\, dV = K_r\, (c_{r,L} - c_r^*)\, a\, dV.$$

Integrând ecuaţia de mai sus între cele două extremităţi ale extractorului, adică între punctul 1, care reprezintă extremitatea unde cele două lichide sunt bogate în component B, şi punctul 2, care reprezintă extremitatea unde se introduce solventul şi unde cele două lichide sunt sărace în component B, se obţine, când legea ideală de distribuţie este valabilă,

$$V = IS = \int_2^1 \frac{dN}{K_e a\, (c_e^* - c_{e,L})} = \frac{N}{K_e a \Delta c_{e,m}}, \qquad (31)$$

unde

$$\Delta c_{e,m} = \frac{(c_e^* - c_{e,L})_1 - (c_e^* - c_{e,L})_2}{\ln \dfrac{(c_e^* - c_{e,L})_1}{(c_e^* - c_{e,L})_2}},$$

sau

$$V = IS = \int_2^1 \frac{dN}{K_r a\, (c_{r,L} - c_r^*)} = \frac{N}{K_r a \Delta c_{r,m}}, \qquad (32)$$

unde

$$\Delta c_{r,m} = \frac{(c_{r,L} - c_r^*)_1 - (c_{r,L} - c_r^*)_2}{\ln \dfrac{(c_{r,L} - c_r^*)_1}{(c_{r,L} - c_r^*)_2}}.$$

Numărul N de moli de component B, trecuţi din amestecul de extras în rafinat, necesar în ecuaţiile (31) şi (32), se obţine din debitele şi concentraţiile lichidelor date sau cunoscute prin condiţiile problemei, după una dintre ecuaţiile:

$$N = L_r \left(\frac{x_1}{1 - x_1} - \frac{x_2}{1 - x_2} \right) = L_e \left(\frac{y_1}{1 - y_1} - \frac{y_2}{1 - y_2} \right),$$

$$N = L_r' (x_1 - x_2) = L_e' (y_1 - y_2). \qquad (33)$$

In cazul când condiţia valabilităţii legii ideale de distribuţie nu este îndeplinită, integrarea ecuaţilor (31) şi (32) se face grafic.

Metoda 2. Dintr'un bilanţ de materiale între un punct al extractorului şi extremitatea cu lichidele diluate în component B, ecuaţia (33) devine:

$$x - x_2 = (y - y_2)\, L_e'/L_r'. \qquad (34)$$

Când curbele de echilibru și de operație sunt linii drepte trecând prin originea axelor de coordonate,

$$\frac{x^*}{y} = m. \tag{35}$$

Eliminând pe y din ecuațiile (34) și (35), rezultă :

$$x^* = \frac{m L_r'}{L_e'}(x - x_2) + my_2.$$

Numărul unităților de transfer este :

$$N_{t,e} = \int_{x_2}^{x_1} \frac{dx}{x - x^*} = \frac{1}{1 - \dfrac{m L_r'}{L_e'}} \ln \left[\left(1 + \frac{m L_r'}{L_e'} \right) \left(\frac{x_1 - my_2}{x_2 - my_2} \right) + \frac{m L_r'}{L_e'} \right]. \tag{36}$$

Când solventul la intrarea în extractor nu conține component B, $y_2 = 0$. Înălțimea extractorului este

$$I = N_{t,e} H_e$$

în care, numărul unităților de transfer $N_{t,e}$ este dat de ecuația (36), iar înălțimea unei unități de transfer, de ecuația (29).

In cazul general, când ipotezele simplificatoare pe baza cărora s'a obținut ecuația (36) nu sunt valabile, următoarea ecuație dă rezultate satisfăcătoare :

$$N_{t,e} = \frac{1}{1 - \dfrac{m L_r'}{L_e'}} \ln \left[\left(1 - \frac{m L_r'}{L_e'} \right) \left(\frac{x_1 - my_2}{x_2 - my_2} \right) \left(\frac{1 - \dfrac{m L_r'}{L_e'}}{1 - \dfrac{x_1^*}{x_1}} \right) + \frac{m L_r'}{L_e'} \right]. \tag{37}$$

In această ecuație, m este panta curbei de echilibru în regiunea diluată a extractorului, iar L_r'/L_e' se socotește pentru extremitatea extractorului, unde lichidele sunt sărace în B.

Exemplu. O soluție apoasă de 25 % acid acetic este supusă extracției cu eter isopropilic la 20°C, astfel încât pierderile de acid acetic să corespundă unei concentrații de 0,01 % în apa care iese din extractor. Se folosesc 3,8 kg eter isopropilic, pentru un kilogram de soluție diluată de acid acetic. Se cere să se determine numărul de unități de transfer (raportat la extract), necesar într'un extractor diferențial. Se cunoaște graficul ternar (fig. 23 *a*).

1. Pe graficul ternar se fixează punctul F, corespunzător soluției diluate inițiale (25 % acid acetic în apă).
2. Se trasează linia FS.
3. Se fixează punctul P, corespunzător amestecului o parte soluție inițială și 3,8 părți eter isopropilic, astfel încât $\overline{PF}/\overline{PS} = 3{,}8$.
4. Se trasează dreapta LP, care se prelungește până la intersecția ei cu curba binodală în V. Punctul V reprezintă extractul la ieșirea din extractor.

5. Se prelungesc liniile LS şi FV până la intersecţia lor în punctul de operaţie O.

6. Pe baza liniilor de legătură cunoscute se construeşte curba de echilibru în diagrama x, y (fig. 23 *b*).

7. Cu ajutorul unor drepte duse la întâmplare din punctul de operaţie O, şi întâlnind latura AB a triunghiului între A şi F, se obţin pentru punctele lor de intersecţie cu curba binodală, valori x şi y, cu care se construeşte linia de operaţie în diagrama x, y.

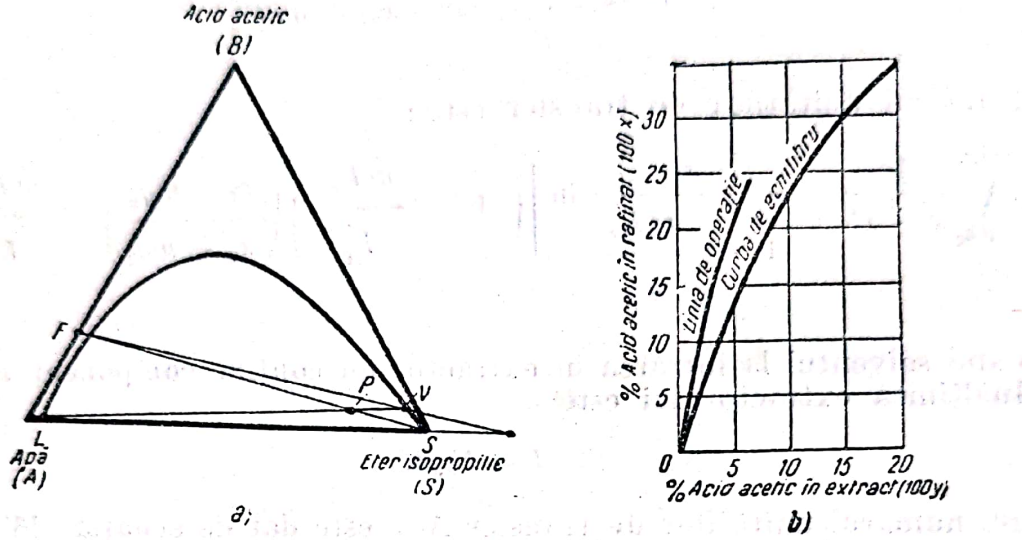


Fig. 23. Calculul grafic al exemplului dela p. 987:
a—graficul ternar; *b*—diagrama de echilibru.

8. Se determină grafic panta liniei de operaţie la extremitatea extractorului unde lichidele sunt diluate în component B. In cazul problemei, acest punct corespunde practic cu originea axelor de coordonate, din cauza micii concentraţii a acidului acetic în rafinatul final. Se găseşte panta = 6,0.

9. Se determină grafic panta curbei de echilibru în regiunea diluată a extractorului. Se găseşte panta = 4,2.

10. Se calculează valoarea grupului nedimensional mL'_r/L'_e:

$$\frac{mL'_r}{L'_e} = \frac{4,2}{6,0} = 0,70.$$

11. Se determină numărul unităţilor de transfer cu ajutorul ecuaţiei (37) care — deşi este dedusă pe bază de fracţii molare — poate fi aplicată şi în acest caz deoarece intervin numai rapoarte:

$$N_{t,e} = \frac{2,303}{1-0,70} \lg \left[(1-0,70) \frac{0,25}{0,0001} \frac{1-0,70}{1-\frac{0,16}{0,25}} + 0,70 \right] = 21,5.$$

Metoda 3. In calculele industriale este mai comod să se folosească, pentru determinarea înălţimii extractoarelor, noţiunea de *înălţime echivalentă cu o unitate teoretică de extracţie* (H_{eut}). Dacă se cunoaşte — dintr'un calcul grafic de extracţie cu contact multiplu în contracurent — numărul n de unităţi teoretice necesare pentru extracţia cerută, înălţimea extractorului rezultă din ecuaţia:

$$I = nH_{eut}.$$

Valoarea lui H_{eut} se determină experimental sau pe baza cercetării unei instalaţii existente în care se lucrează cu acelaşi sistem ternar, acelaşi tip de extractor (de exemplu aceeaşi umplutură) şi în condiţii cât mai apropiate de cele proiectate.

Noţiunea de înălţime echivalentă cu o unitate teoretică de extracţie, spre deosebire de noţiunea de înălţime a unei unităţi de transfer, nu are o bază teoretică pentru aplicarea ei la extracţia diferenţială. Numai când liniile de echilibru şi de operaţie sunt paralele, cele două noţiuni sunt echivalente.

In tabela 1 sunt date câteva valori pentru H_{eut}, rezultate din încercări cu diferite tipuri de extractoare.

Tabela 1

H_{eut} pentru diferite tipuri de extractoare

Sistemul	Tipul extractorului	Dimensiunile extractorului		H_{eut} m
		Înălţime m	Diametru m	
Benzen Alcool Apă	Umplutură inele metalice 4 mm	3,22	0,014	0,75—1,46
Eter Acid acetic Apă	Agitare interioară	0,54	0,393	0,09
Idem	Idem	0,54	0,046	0,05
Fenantren Eter de petrol Alcool	Idem	0,54	0,393	0,12
Apă Fenol Benzen	Placă cu site	4,30	0,074	1,68—3,82
Idem	Idem	4,30	0,074	3,98—6,47
Apă Acid acetic. Metil-isobutilcetonă	Umplutură Berl, 14 mm	0,76	0,021	0,34—0,18
Idem	Fără umplutură	0,76	0,021	0,76—0,43
Idem	Alternativ 50 mm umplutură site 13 mm agitator turbină	1,05	0,025	0,06—0,09

Scanned with OKEN Scanner

Secţiunea extractoarelor [1]). Secţiunea extractorului se calculează pe baza vitezei optime a lichidelor care curg în contracurent prin extractor.

Coeficienţii de difuziune sunt cu atât mai mari, cu cât este mai mare viteza fazelor între care se face schimbul componentului *B*. Viteza nu poate însă să depăşească viteza corespunzătoare înnecării extractorului, când viteza unuia dintre lichide este atât de mare, încât antrenează celălalt lichid care, din această cauză, nu mai poate să străbată extractorul în contracurent. *Innecarea extractoarelor* este asemănătoare înnecăriii turnurilor de absorbţie şi a coloanelor de rectificare, când viteza mare a gazelor sau a vaporilor opreşte curgerea lichidului absorbant sau a refluxului.

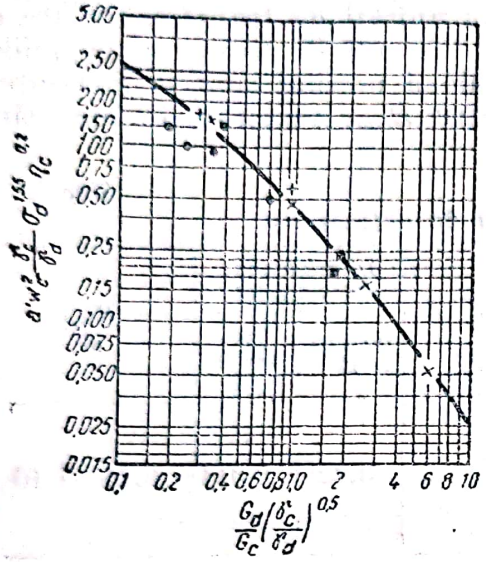


Fig. 24. Calculul vitezei optime a fazei continue în extractoarele cu umplutură.

Viteza optimă este viteza lichidelor înainte de a ajunge la înnecarea extractorului.

A. N. Planovschi şi V. V. Cafarov au dat următoarea dependenţă funcţională între debitele (gravimetrice) ale fazelor la limita de înnecare (indicii *c* şi *d* se referă, respectiv, la faza continuă şi la faza dispersă):

$$\frac{G_d}{G_c} = \left(\frac{\gamma_a}{\gamma_d}\right)^{0,5} f\left(a' w_c^2 \frac{\gamma_c}{\gamma_d} \sigma_d^{1,55} \eta_{c_i}^{0,2}\right) \quad (38)$$

unde:

G este debitul gravimetric, în kgf/h;
γ — greutatea specifică, în kgf/m³;
w — viteza optimă, în m/s;
σ — tensiunea superficială faţă de celălalt lichid, în dyn/cm;
η — viscozitatea, în cP;
a' — caracteristica umpluturii, dată de relaţia:

$$a' = a/gV_l^3;$$

a — suprafaţa specifică activă a umpluturii, în m²/m³;
$g = 9,81$ — acceleraţia pământească, în m/s²;
V_l — volumul liber al umpluturii, în m³/m³.

Diagrama din fig. 24 serveşte pentru determinarea vitezei de înnecare w_c, când se cunosc celelalte mărimi care intervin în ecuaţia (38).

Diametrul extractorului. Cunoscând viteza optimă a fazei continue se determină diametrul extractorului din relaţia:

$$d = \sqrt{\frac{4G_c}{3\,600\,\pi\,\gamma_c\,w}},$$

unde viteza w este cu 30—40% mai mică decât viteza de înnecare w_c, determinată mai sus.

---

[1]) După Casatchin A. G. Procese şi aparate principale din tehnologia chimică, Editura Tehnică 1953.

O instalație de extracție trebue să realizeze două operații : 1) amestecare intimă a celor două faze lichide, urmată de 2) separarea lor prin decantare (mai rar prin centrifugare).

Cel mai simplu aparat de extracție este un recipient prevăzut cu un agitator eficace. Amestecul supus extracției și solventul sunt agitate și sunt lăsate să se separe în două straturi, care sunt evacuate prin sifonare sau prin robinetul dela fundul recipientului. Același aparat poate fi folosit, atât pentru extracția cu contact unic, cât și pentru extracția cu contact multiplu.

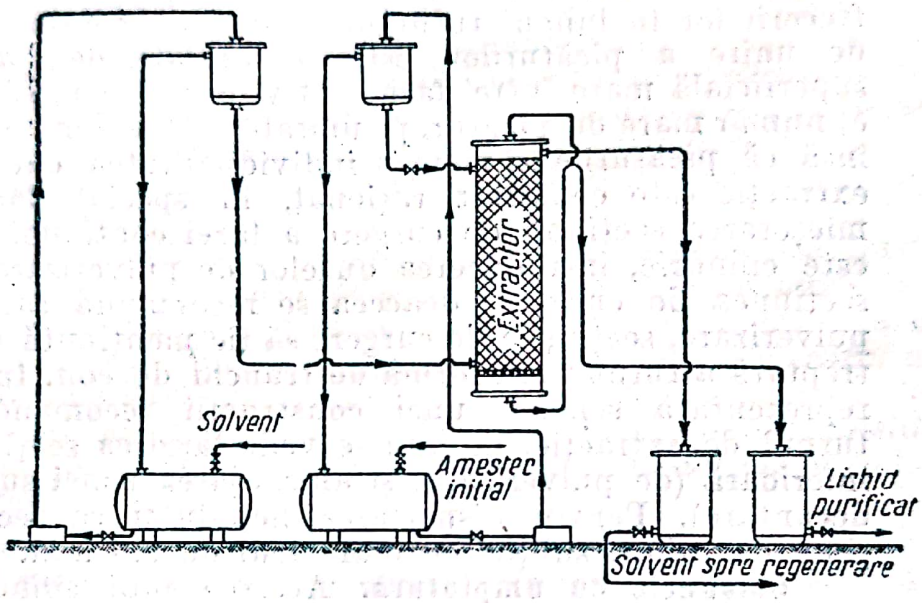


Fig. 25. Schema instalației pentru extracția continuă în contracurent.

Gradul înalt de dispersiune, realizând o suprafață mare de contact între faza dispersată și faza continuă, este determinant pentru timpul necesar agitării, dar reclamă un consum mare de energie pentru agitator. Soluția optimă a relației între timpul de agitare, puterea agitatorului și consumul de solvent rezultă din încercări experimentale și din considerații economice.

In general, eficacitatea unui astfel de agitator este apropiată de eficacitatea unei unități teoretice de extracție. Tensiunile superficiale ale celor două lichide, densitățile și viscozitățile lor sunt implicate în procesul de amestecare. Amestecarea poate fi realizată (v. secțiunea „Amestecare și agitare") și prin agitare cu aer sau prin pompe (circulație exterioară).

Mai rațional este ca instalația de extracție să fie formată din două aparate separate : amestecătorul și decantorul sau separatorul. In acest mod, productivitatea este mărită prin introducerea unei noi șarje în amestecător, în timpul cât șarja precedentă este separată în decantor. Atât amestecătorul, cât și decantorul, pot funcționa discontinuu (pe șarjă) sau continuu (cu debitare neîntreruptă).

Pentru extracția în contracurent este necesar un număr de unități de extracție, corespunzător numărului de unități teoretice de extracție, împărțit cu eficacitatea unităților. Fiecare unitate poate fi formată dintr'unul sau din două aparate — amestecătorul și decantorul — cum s'a arătat mai sus.

Mai eficace și mai potrivite pentru extracția continuă în contracurent (extracție diferențială) sunt turnurile cu pulverizarea lichidului și coloanele cu umplutură. In fig. 25 este redată schema unei astfel de instalații.

Scanned with OKEN Scanner

Turnuri cu pulverizarea lichidului. In aceste extractoare, contactul între faze se face prin suprafaţa picăturilor produse prin pulverizarea unuia dintre lichide (faza dispersă), cu ajutorul unor duze de pulverizare, înăuntrul celuilalt lichid (faza continuă). Oricare dintre lichide poate fi pulverizat. Când se pulverizează lichidul uşor, la partea superioară a turnului este o zonă de decantare; când se pulverizează lichidul greu, zona de decantare este la partea inferioară a turnului. Nivelul suprafeţei de separare dintre cele două lichide în zona de decantare se menţine prin sifoane florentine sau prin plutitoare speciale.

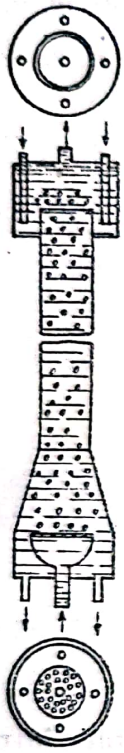


Fig. 26. Extractor cu pulverizarea lichidului.

O problemă importantă pentru extractoarele cu pulverizarea lichidului este evitarea unirii picăturilor în timpul trecerii lor în lungul turnului prin faza continuă. Tendinţa de unire a picăturilor este avantajată de: a) tensiunea superficială mare între faze; b) viteze mari de curgere, şi c) număr mare de picături pe unitatea de volum. S'a constatat însă că picăturile îşi menţin individualitatea, dacă turnul de extracţie este construit raţional, în special dacă se evită micşorarea secţiunii de curgere a fazei continue. Dacă turnul este cilindric, introducerea duzelor de pulverizare micşorează secţiunea de curgere; deaceea se recomandă ca, în zona de pulverizare, secţiunea de curgere să fie menţinută prin lărgirea treptată a turnului în formă de trunchi de con. In fig. 26 este reprezentată schema unei construcţii recomandate pentru turnul de extracţie, în care se vede lărgirea secţiunii în zona inferioară (de pulverizare) şi amenajarea zonei superioare (de decantare). Pentru dispersarea lichidului se recomandă un grup de tuburi subţiri cu diametrul de 2,5 mm.

Coloanele cu umplutură. Acestea sunt cilindri plini, cu corpurile obişnuite de umplere (inele Raschig, corpuri Berl, etc.). Un factor important care influenţează eficacitatea coloanei este alegerea fazei dispersate, în legătură cu caracteristicele de „udare" a umpluturii. Dacă materialul de umplere este udat preferenţial de faza dispersată, aceasta curge prin turn în strat subţire, continuu, care se prelinge pe suprafaţa umpluturii. Dacă, din contra, faza continuă udă preferenţial materialul de umplere, faza dispersată va trece prin turn în formă de picături sau de bule mai mari, laminate şi deformate continuu în drumul lor sinuos printre corpurile de umplere. Dacă umplutura nu este udată preferenţial de unul dintre lichide, se alege ca fază dispersată faza cu debitul (volumetric) mai mare, în scopul de a obţine o mai mare suprafaţă de contact. Această recomandare este valabilă şi pentru extractoarele cu pulverizare.

Coloanele cu umplutură au, în general, capacitate de extracţie mai mare decât turnurile cu pulverizare. Totuşi, turnurile cu pulverizare — la acelaşi diametru — au debite mai mari decât coloanele cu umplutură. O alegere între aceste două posibilităţi se face prin comparaţia costului total al operaţiei de extracţie.

XXV. DISTILARE ȘI RECTIFICARE

GENERALITĂȚI

Cele mai multe reacții, în special cele organice, produc simultan mai mulți compuși, care formează amestecuri mai mult sau mai puțin complexe. Separarea componenților din aceste amestecuri se face mai ales prin distilare.

Distilarea. Operația de separare a componenților unui amestec de lichide, prin vaporizarea parțială a amestecului și separarea vaporilor de restul care a rămas nevaporat se numește distilare. Distilarea este o operație dublă: fierbere (evaporare), urmată de condensarea vaporilor.

Separarea prin distilare se bazează pe diferența de volatilitate a componenților amestecului.

Prin *distilare simplă* se înțelege operația care constă într'o evaporare urmată de condensare și prin care partea mai volatilă dintr'un amestec se separă de partea mai greu volatilă. *Distilarea fracționată* este operația discontinuă care constă dintr'o evaporare urmată de condensare, cu colectarea condensatului (distilatului) în porțiuni (fracțiuni) succesive de compoziții din ce în ce mai bogate în componenții mai puțin volatili. *Distilarea distructivă* constă în descompunerea termică a unor materiale nevolatile, cu formarea de produse volatile.

Rectificarea. Prin distilare se caută, în general, să se ajungă la o separare cât mai înaintată a componenților. Printr'o distilare simplă nu se realizează însă separări satisfăcătoare decât pentru amestecuri ai căror componenți au volatilități (puncte de fierbere) depărtate, sau când componentul de separat este solid (de exemplu în cazul obținerii apei destilate).

Separarea componenților cu volatilități apropiate se poate face printr'o succesiune de distilări în care vaporii distilării precedente încălzesc lichidul (refluxul) rezultat din distilarea următoare; în consecință, vaporii se îmbogățesc treptat în componenți volatili, iar lichidul (refluxul), în componenți greu volatili. Separarea după această schemă este mult mai bună și se numește *rectificare*. Lichidul (refluxul) circulă de sus în jos, în sens invers sensului vaporilor și servește la schimbul de căldură și de substanțe. Rectificarea se efectuează în coloane de rectificare.

Temperatura de fierbere și temperatura de condensare. Punct de fierbere al unui lichid se numește temperatura la care, sub o presiune dată, lichidul emite prima bulă de vapori. Punct de condensare sau punct de rouă al unor vapori se numește temperatura la care, sub o presiune dată, vaporii dau prima picătură de lichid.

Pentru o substanță pură, temperatura de fierbere coincide cu temperatura de condensare. Pentru un amestec, cele două temperaturi sunt diferite. La aceeași concentrație, temperatura de condensare este superioară temperaturii de fierbere. Dacă temperatura de fierbere și cea de condensare sunt identice și dacă, în timpul vaporizării sau al condensării, temperatura rămâne constantă, aceasta nu înseamnă însă că substanța nu este un amestec (v. Amestecuri azeotropice).

Volatilitatea. Termenul de volatilitate este folosit pentru a compara presiunile de vapori a două substanțe. Substanța cu presiune de vapori superioară este considerată mai volatilă.

Scanned with OKEN Scanner

Volatilitatea relativă α_{AB} este raportul activității componenților unui amestec :

$$\alpha_{AB} = \frac{a_A}{a_B} \tag{1}$$

unde :

α_{AB} este volatilitatea relativă a componentului A față de B ;

$a_A = p\frac{y_A}{x_A}$ — activitatea componentului A ;

$a_B = p\frac{y_B}{x_B}$ — activitatea componentului B ;

y_A, y_B — fracțiile molare în fază de vapori pentru componentul A, respectiv B ;

x_A, x_B — fracțiile molare în fază lichidă pentru componentul A, respectiv B ;

p — presiunea de lucru ;

astfel :

$$\alpha_{AB} = \frac{y_A x_B}{x_A y_B}. \tag{2}$$

Deoarece coeficientul de activitate γ, pentru orice component, este $= a/P$, rezultă :

$$\begin{aligned} py_A &= \gamma_A P_A x_A \\ py_B &= \gamma_B P_B x_B \end{aligned} \tag{3}$$

unde P_A, P_B este presiunea componentului A pur și, respectiv a componentului B pur la temperatura de fierbere a amestecului.

Din relațiile (2) și (3) rezultă :

$$\alpha_{AB} = \frac{\gamma_A P_A}{\gamma_B P_B}. \tag{4}$$

Dacă $\gamma_A = \gamma_B$,

$$\alpha_{AB} = \frac{P_A}{P_B}. \tag{4a}$$

In cazul când, la punctul de fierbere, compoziția vaporilor este egală cu compoziția lichidului ($x = y$), volatilitatea relativă este egală cu unitatea.

Volatilitatea relativă poate să crească sau să scadă cu temperatura, după natura componenților. Ea este o măsură pentru ușurința de separare a componenților în distilare.

Constanta de echilibru. Ea este definită de relația

$$y_A = Kx_A \tag{5}$$

valabilă pentru fiecare component al amestecului. Valoarea lui K depinde de natura componentului, de temperatură și de presiune. In diagramele din fig. 1—8 sunt date valorile constantelor de echilibru, în funcție de temperatură și de presiune, ale câtorva hidrocarburi.

Scanned with OKEN Scanner

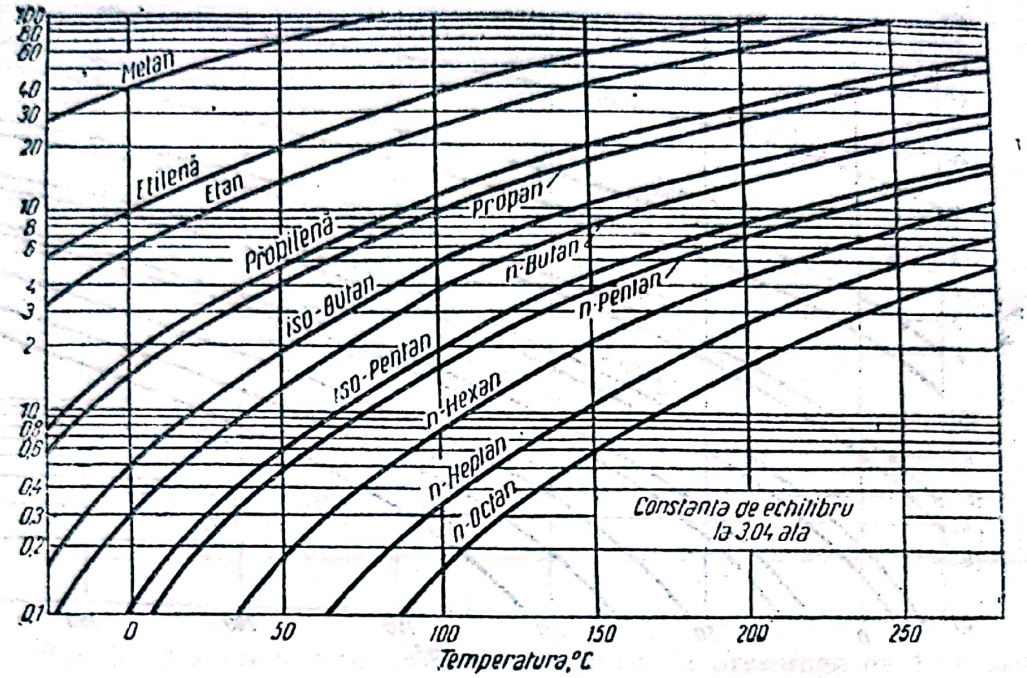


Fig. 1. Valoarea constantei de echilibru, la presiunea de 3,04 ata.

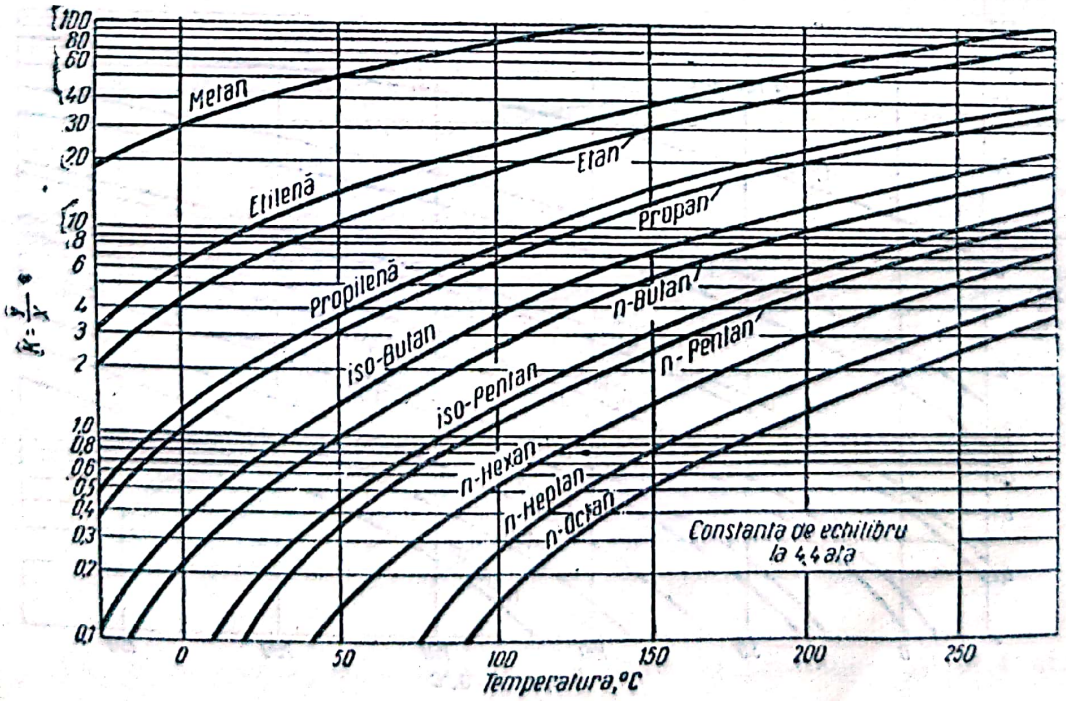


Fig. 2. Valoarea constantei de echilibru, la presiunea de 4,4 ata.

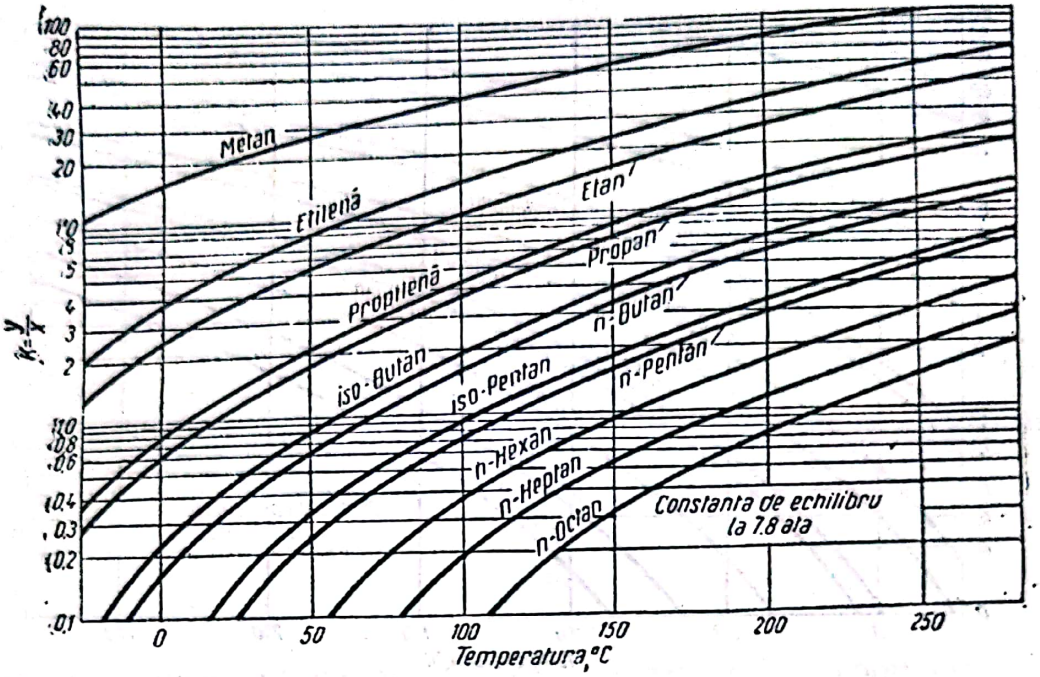


Fig. 3. Valoarea constantei de echilibru, la presiunea de 7,8 ata.

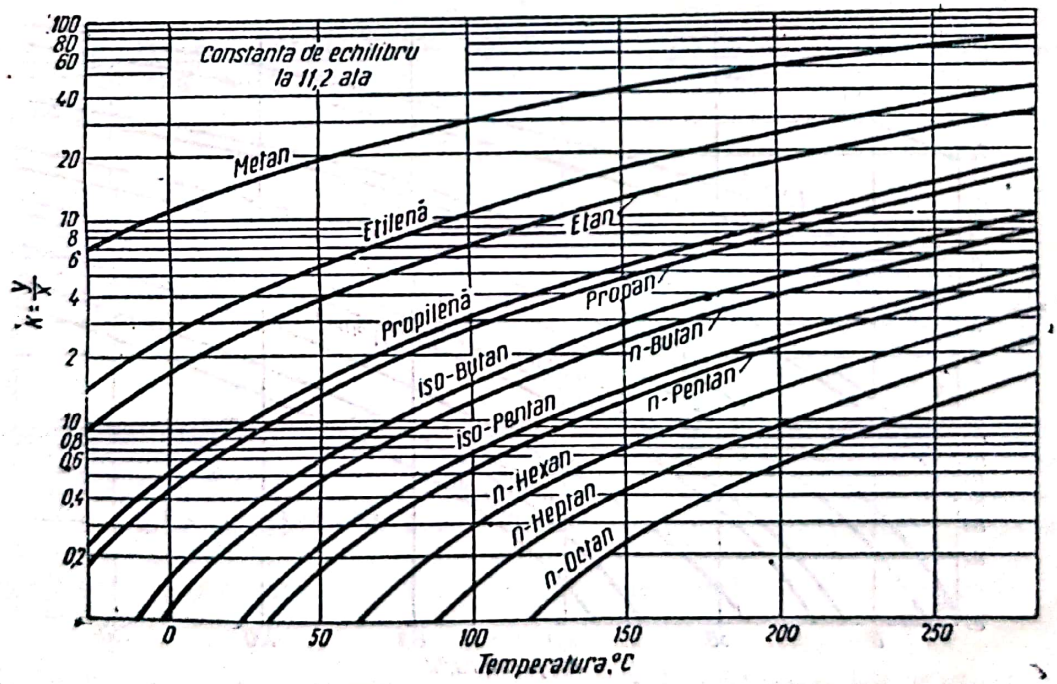


Fig. 4. Valoarea constantei de echilibru, la presiunea de 11,2 ata.

Scanned with OKEN Scanner

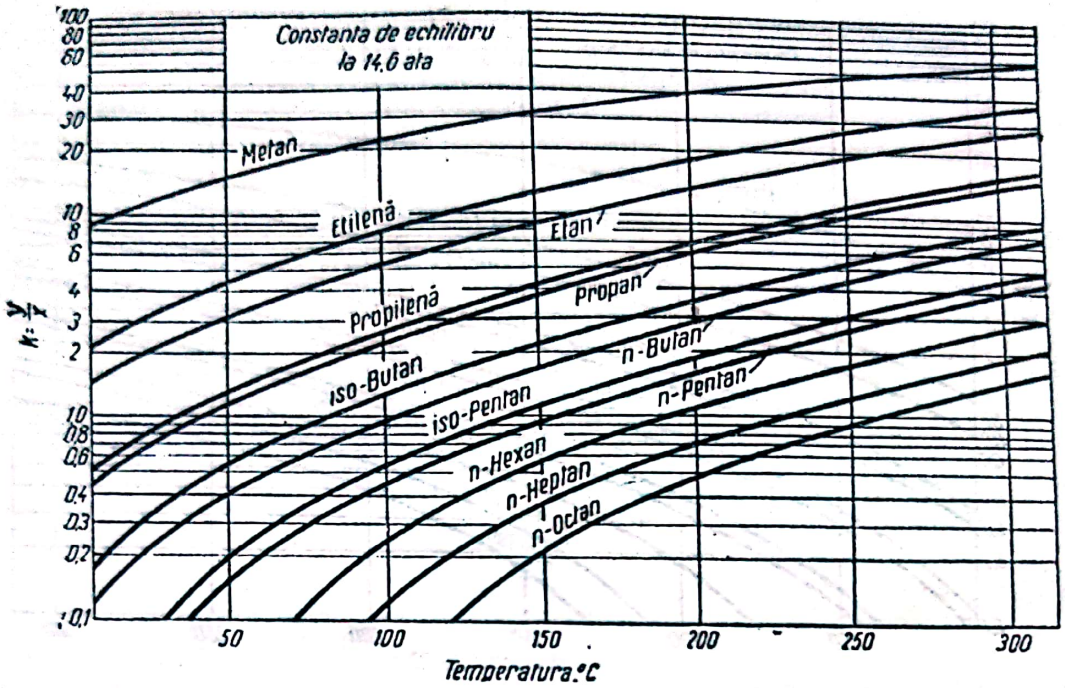


Fig. 5. Valoarea constantei de echilibru, la presiunea de 14,6 ata.

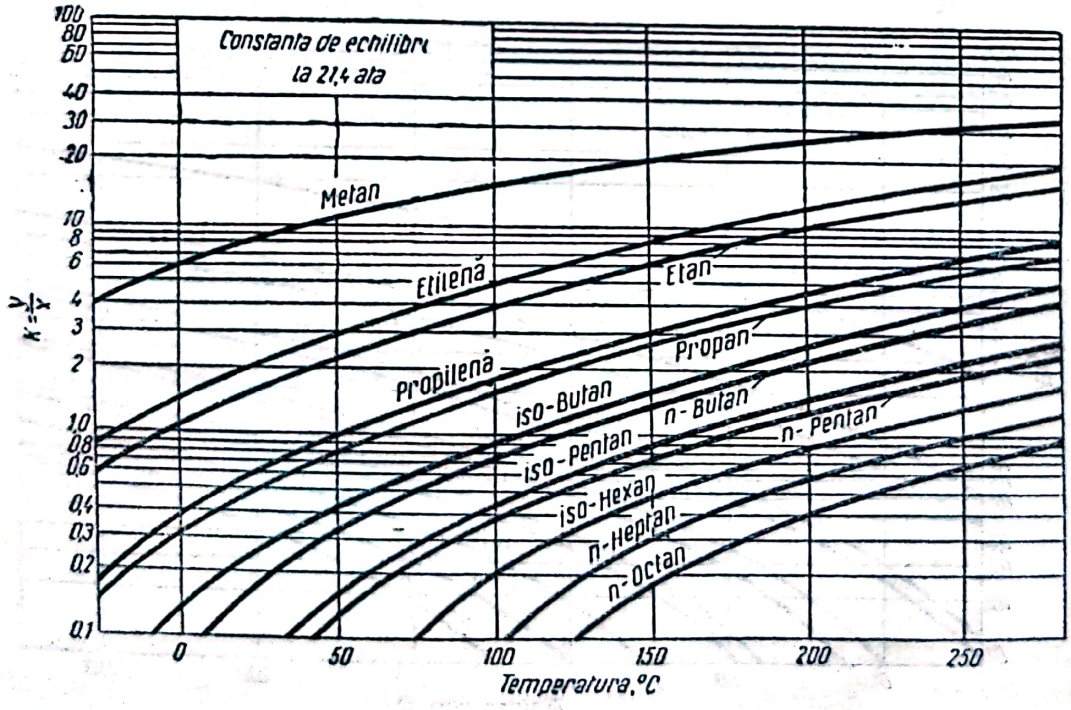


Fig. 6. Valoarea constantei de echilibru, la presiunea de 21,4 ata.

Scanned with OKEN Scanner

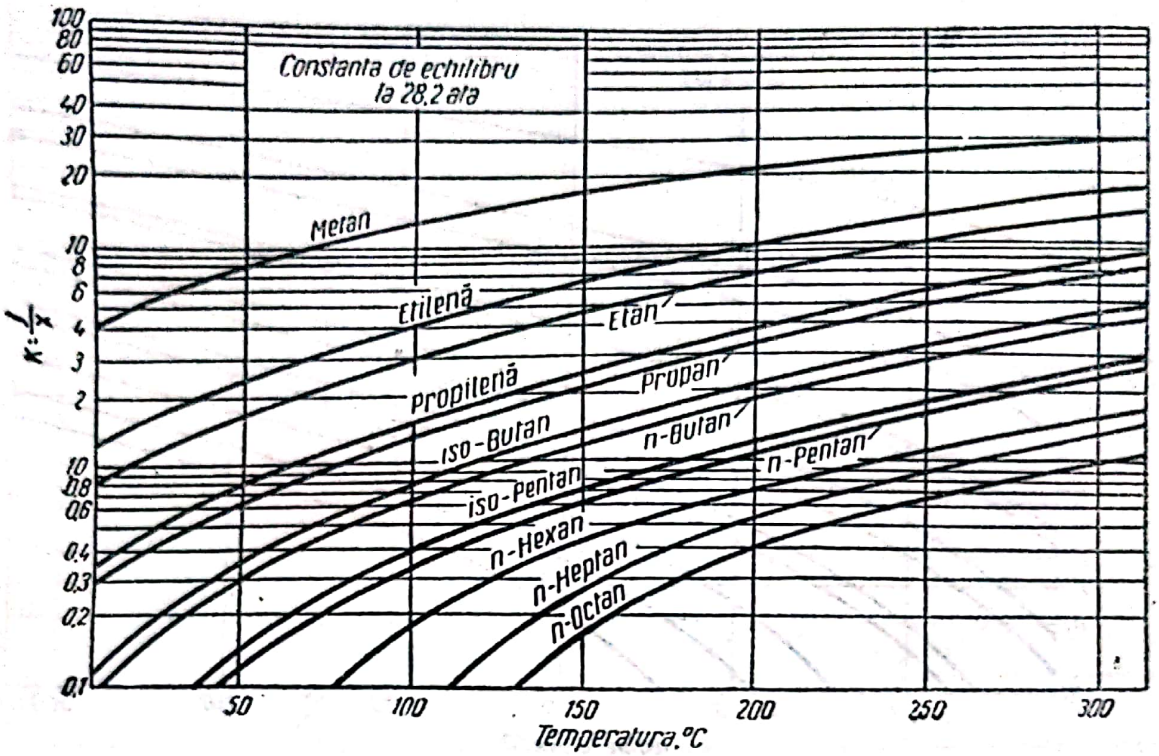


Fig. 7. Valoarea constantei de echilibru, la presiunea de 28,2 ata.

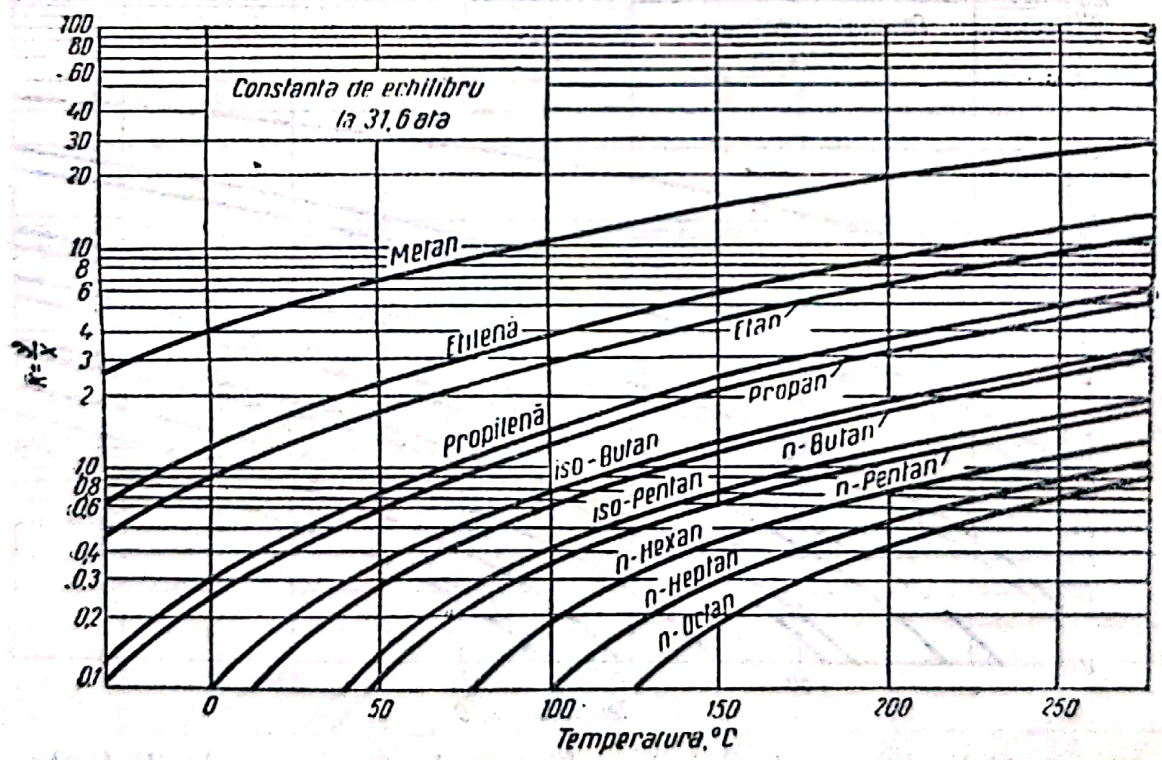


Fig. 8. Valoarea constantei de echilibru, la presiunea de 31,6 ata.

Scanned with OKEN Scanner

DIAGRAMA PRESIUNE-CONCENTRAŢIE

La unele amestecuri, presiunea parţială de vapori a fiecărui component variază liniar cu compoziţia molară a fazei lichide.

In fig. 9 este dat un exemplu de acest fel; p_B reprezintă presiunea parţială a unuia dintre componenţii amestecului (benzen); p_A este presiunea parţială a celuilalt component (toluen), iar p — presiunea (totală) amestecului la temperatura t.

Variaţia presiunilor parţiale în funcţie de compoziţia molară a fazei lichide este dată în relaţiile:

$$p_A = x_A P_A \qquad (6)$$

$$p_B = x_B P_B$$

$$p = p_A + p_B \qquad (7)$$

şi

$$x_B = 1 - x_A \qquad (8)$$

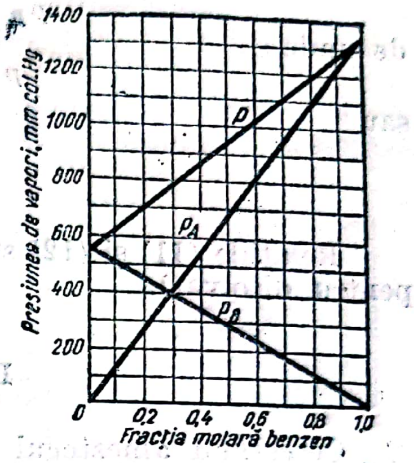


Fig. 9. Diagrama presiune-concentraţie la temperatură constantă (100°C) pentru un amestec benzen-toluen.

P_A şi P_B fiind presiunea de vapori a componentului pur, la temperatura amestecului, iar x_A şi x_B, compoziţia molară în fază lichidă a componentului A, respectiv B.

Fracţia molară a vaporilor de component A sau B este egală cu raportul dintre presiunea parţială a componentului respectiv şi presiunea (totală) de vapori a amestecului (legea lui Dalton):

$$y_A = \frac{p_A}{p}$$

şi

$$y_B = \frac{p_B}{p}. \qquad (9)$$

Din relaţiile (6)—(8) se deduce:

$$p_B = P_B (1 - x_A)$$

$$p = p_A + p_B = P_B + (P_A - P_B) x_A$$

de unde:

$$x_A = \frac{p - P_B}{P_A - P_B}. \qquad (10)$$

Relaţiile (7) reprezintă legea lui Raoult şi se aplică cu aproximaţie acceptabilă numai în anumite cazuri:

— când amestecarea se face fără variaţie de volum;

— când componenţii amestecului nu intră în combinaţii chimice sau în asociaţii moleculare;

— când amestecul este format din componenţi cu structură chimică apropiată;

— când un component din amestec este în cantitate foarte mare față de celălalt (deci când x_A tinde către 1), (valabilitate pentru disolvant).

O generalizare a relațiilor (7) este dată de legea lui Henry : Presiunea parțială a unui component este proporțională cu fracția molară a componentului respectiv în amestec :

$$p_A = k_A x_A \tag{11}$$

$$p_B = k_B x_B = k_B (1 - x_A) \tag{12}$$

de unde :

$$p = k_B + (k_A - k_B)\, x_A$$

sau

$$x_A = \frac{p - k_B}{k_A - k_B} \tag{13}$$

Relațiile (11) și (12) sunt valabile când x_A tinde către zero (valabilitate pentru disolvat).

DIAGRAMA DE FIERBERE

Cercetând amestecul a doi componenți la presiune constantă, se constată că, pentru fiecare compoziție de amestec, corespunde o temperatură de fierbere și o temperatură de condensare. Pe o diagramă (fig. 10), în care abscisa reprezintă concentrația, și ordonata temperatura de fierbere și de condensare, rezultă o curbă de fierbere ACD și o curbă de condensare AED. Pentru amestecurile numite normale, cele două curbe se unesc la cele două extremități ale diagramei, unde $x_A = 1$, respectiv $x_B = 1$, care reprezintă componenții puri. Temperatura din acest punct corespunde temperaturii de fierbere a componentului pur. La temperatura t, concentrația în fază lichidă este x_A, iar în fază de vapori y_A.

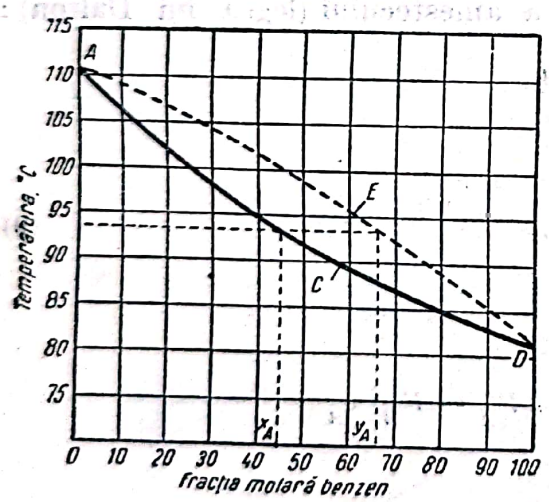


Fig. 10. Diagrama de fierbere a unui amestec binar benzen-toluen la presiune constantă.

Din diagrama dată în fig. 10 se constată că există trei câmpuri de stabilitate :

— câmpul de stabilitate în stare lichidă, sub curba de fierbere ;

— câmpul de stabilitate în stare gazoasă, deasupra curbei de condensare ;

— câmpul de stare eterogenă (amestec de vapori și lichid), cuprins între curba de fierbere și cea de condensare.

Aplicând regula fazelor :

$$c + 2 = f + v \tag{14}$$

și cunoscând numărul componenților (c) și al fazelor (f), se poate determina numărul gradelor de libertate (v)

$c = 2$ pentru amestecuri (soluții) binare ;
$f = 1$ în câmpul stării gazoase sau lichide ;
$v = 2$ în câmpul de stare eterogenă (lichid și gaz).
În cazul câmpurilor de stabilitate în stare gazoasă sau lichidă

$$v = c + 2 - f = 2 + 2 - 1 = 3.$$

Scanned with OKEN Scanner

Numărul variabilelor posibile este 3 (presiunea, concentrația și temperatura). Presupunând una dintre ele constantă (presiunea), rămân posibile două variabile (concentrația și temperatura).

In cazul câmpului de stare eterogenă, $v = 2$. Considerând constantă una dintre variabilele posibile (presiunea), rămâne o singură variabilă independentă posibilă (concentrația sau temperatura).

DIAGRAMA DE ECHILIBRU

Diagrama de echilibru (fig. 11) reprezintă grafic relația dintre compoziția lichidului (x) și compoziția vaporilor (y), în echilibru. Deobicei, în abscisa și ordonata diagramei se ia compoziția componentului mai volatil din amestec, exprimată în fracție molară (mai rar în procente de greutate).

Curba de echilibru pentru amestecurile care se supun legii lui Raoult poate fi construită după valorile obținute pentru x și y din relațiile (9) și (10), sau după valori obținute din diagramele 1 — 8.

Pentru amestecurile binare, pentru care relațiile (1), (6) și (7) sunt valabile, se deduce :

$$y_A = \frac{\alpha x_A}{1 + (\alpha - 1)\, x_A}. \qquad (15)$$

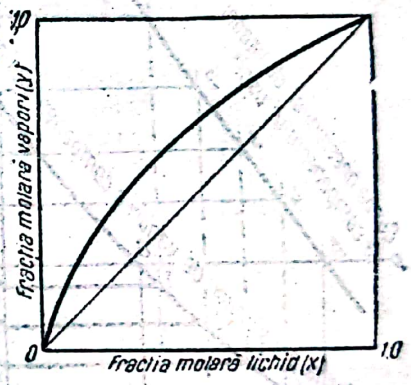


Fig. 11. Diagramă de echilibru.

Construirea diagramelor de fierbere și de echilibru

Diagramele de fierbere și de echilibru pot fi determinate experimental. Amestecul studiat este încălzit la fierbere, iar vaporii sunt condensați și analizați cu anumite precauții ; trebue evitată antrenarea lichidului și condensarea vaporilor pe pereții vasului. O altă dificultate este variația compoziției lichidului în timpul distilării : un punct anumit pe diagramă reprezintă compoziția lichidului, respectiv a vaporilor, într'un moment al distilării, pe când experimental se determină compoziția condensatului provenit dintr'un interval finit. Eroarea se reduce, practic, recoltând o cantitate mică de distilat care provine dintr'o cantitate mare de lichid.

Compoziția lichidului și a vaporilor se ia, deobicei, în fracția molară a componentului mai volatil din amestec (cu punct de fierbere mai jos).

Fracția molară a componentului A este dată de relația :

$$x_A = \frac{\dfrac{z_A}{M_A}}{\dfrac{z_A}{M_A} + \dfrac{z_B}{M_B} + \ldots}. \qquad (16)$$

în care :

x_A este fracția molară a componentului A ;

$z_A, z_B, \ldots$ — % de greutate din corpul A, $B, \ldots$ în amestec ;

$M_A, M_B, \ldots$ — greutatea moleculară a componentului A, $B, \ldots$

Datele obținute experimental, prin analiză, pentru lichid și pentru vapori, se transpun în diagrama de fierbere sau în cea de echilibru.

In anumite cazuri, pentru construirea diagramelor se pot aplica câteva legi, fără alte determinări:

a) Când amestecul se supune legii lui Raoult, valorile lui x_A și y_A se pot determina cu ajutorul ecuațiilor (9) și (10) dacă se cunoaște variația presiunilor componenților în funcție de temperatură.

b) Construirea curbei de echilibru se poate face și grafic, pe baza legilor lui Raoult și Dalton (fig. 12). Pe baza curbelor presiunilor de vapori, funcție de temperatură, se construesc isotermele în sistemul p, x, unde se determină valorile x_i, y_i și apoi, cu ajutorul acestora, se construește curba de echilibru. Practic, această construcție se realizează în modul următor:

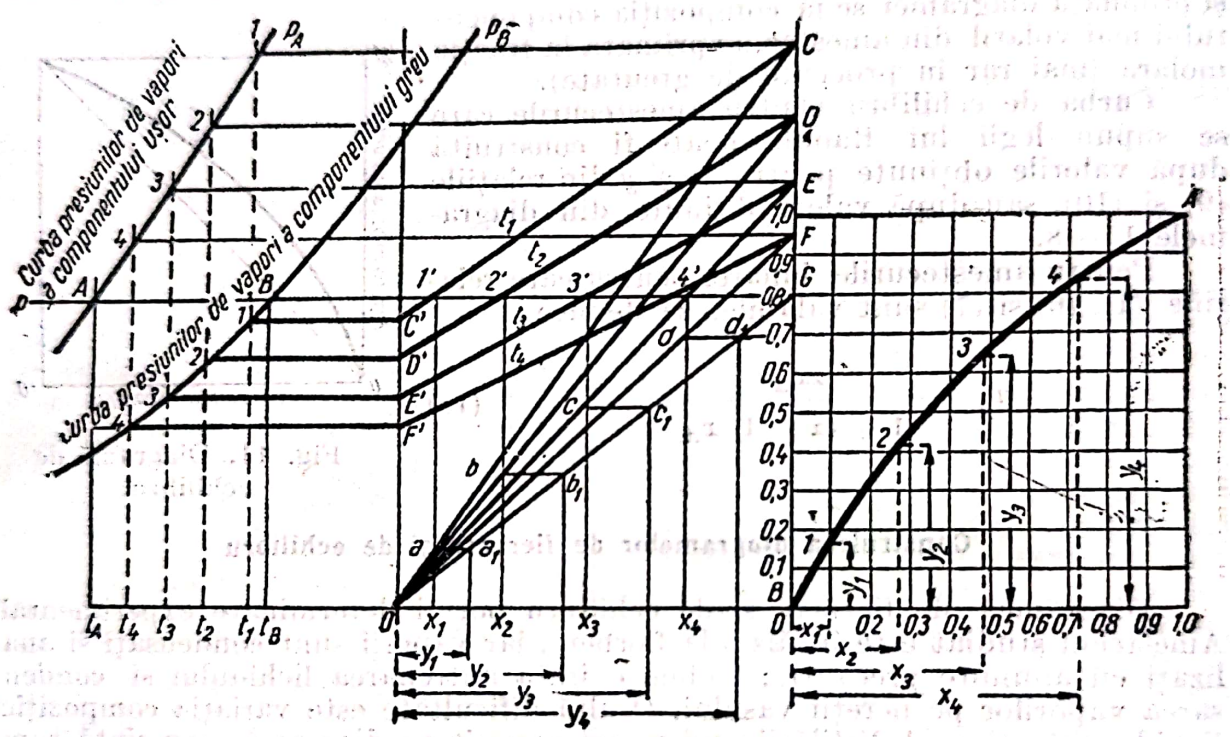


Fig. 12. Construcția grafică a curbei de echilibru.

Se iau diagramele p, t ale celor doi componenți puri, deci presiunile P_A și P_B, funcție de temperatură. In dreapta diagramei p, t se construește o diagramă p, x, deci cu aceeași ordonată ca și prima diagramă, în abscisă fiind concentrația, exprimată în fracție molară (între 0 și 1).

In diagrama p, t se ridică o serie de isoterme $t_1, t_2, t_3 \ldots t_n$, care intersectează curbele P_A și P_B în punctele *1, 2, 3, ... n*, respectiv *1', 2', 3', ... n'*. Prin punctele *1, 2, 3, ...* se trasează isobarele până la verticala $x = 1$. La intersecție se obțin punctele *C, D, E ...* și, în dreptul presiunii de lucru p, punctul *G*. Prin punctele *1', 2', 3', ...* se trasează isobarele până la verticala din $x = 0$. La intersecție se obțin punctele $C', D', E', \ldots$ La intersecția dreptei p (presiunea de lucru) cu dreptele $CC', DD', EE' \ldots$, se obține valoarea concentrației componentului volatil în lichid ($x_1, x_2, x_3, \ldots$). Se unesc punctele *C, D, E, ...* și *G* cu punctul de origine al diagramei (p, x). Dela intersecția dreptelor *OC, OD, OE*, cu verticalele $x_1, x_2, x_3, \ldots$ se duc orizontale până la intersecția cu dreapta *OG*; se obțin punctele $y_1, y_2, y_3 \ldots$ care reprezintă concentrația în vapori a componentului volatil. Cu datele $x_1, x_2, x_3, \ldots$

și y_1, y_2, y_3 se construește diagrama de echilibru și, dacă se ține seamă și de t_1, t_2, t_3, se construește diagrama de fierbere.

In fig. 13—16 sunt date diagramele de echilibru pentru o serie de amestecuri binare.

PROCESUL RECTIFICĂRII

Procesul distilării amestecului de lichide se bazează pe faptul că lichidele care alcătuesc amestecul au volatilități diferite.

Datorită diferenței dintre presiunile de vapori ale componenților din amestec, concentrația vaporilor și, deci, a lichidului care se obține la condensarea vaporilor, este diferită de compoziția amestecului inițial care se distilă, și anume, vaporii și distilatul vor fi mai bogați în component volatil decât lichidul din care provin.

In forma ei simplă, distilarea se aseamănă cu evaporarea; la evaporare, soluția este însă formată dintr'un solvent volatil și un disolvat solid nevolatil, pe când la distilare, atât solventul, cât și disolvatul sunt volatili. Datorită acestui fapt, la evaporarea unor astfel de soluții, atât solventul, cât și disolvatul, se transformă simultan în vapori, în cantități corespunzătoare volatilității lor.

Ca rezultat al distilării se obține o separare mai mult sau mai puțin înaintată a componenților din soluția inițială și, în majoritatea cazurilor, produsele dorite sunt atât distilatul, cât și reziduul din vasul de distilare (blază).

Intr'un vas închis se stabilește un echilibru dinamic între faze (lichid și vapori): un număr egal de molecule, trece, în unitatea de timp, din lichid în vapori, cât și din vapori în lichid, dacă temperatura și presiunea rămân constante.

Tendința de dilatație a vaporilor se manifestă sub formă de presiune termică. Această presiune este cu atât mai mare, cu cât presiunea este mai ridicată și cu cât se găsesc mai multe molecule în unitatea de volum. In condiții ideale, presiunea termică ce se naște, este direct proporțională cu temperatura absolută, și invers proporțională cu volumul specific. Presiunile parțiale ale componenților unui amestec gazos sau lichid trebue considerate corespondentele presiunilor termice ale componenților, minus forțele de coeziune. In amestecurile de vapori, forțele de coeziune sunt neglijabile și presiunea parțială a fiecărui component este egală cu presiunea termică. In lichide, forțele de coeziune nu sunt neglijabile și, deaceea, presiunea parțială a lichidului depinde de forțele de coeziune molare individuale.

Fie a_{11} forța cu care se atrag moleculele învecinate ale aceluiași component dintr'un lichid, a_{22}, forța cu care se atrag moleculele învecinate ale celuilalt component, și a_{12}, forța de atracție moleculară a moleculelor celor doi componenți. Dacă $a_{11} = a_{22} = a_{12}$, lichidele sunt miscibile în orice proporții și se comportă ca soluții ideale. Forța totală cu care o moleculă oarecare este reținută în amestec nu depinde de compoziția amestecului, deoarece forțele de atracție moleculară sunt egale. Presiunea parțială a componenților depinde, în acest caz, numai de numărul de molecule de component care ajung, în unitatea de timp, la suprafața lichidului, cu viteza necesară pentru învingerea forțelor de coeziune. Numărul de molecule care ajung să îndeplinească condițiile de mai sus este proporțional cu cantitatea de component și, deci, presiunea parțială crește, deasemenea, proporțional cu cantitatea de component.

Dacă forța a_{12} este mai mică decât a_{11} și a_{22}, moleculele sunt slab reținute în soluție. Moleculele identice vor tinde să se unească și amestecul se va stratifica (lichide nemiscibile).

Între cele două cazuri extreme se găsesc amestecuri intermediare (parțial miscibile).

După gradul de solubilitate reciprocă a componenților, există trei grupe de amestecuri:

— amestecuri miscibile în orice proporții;
— amestecuri parțial miscibile;
— amestecuri nemiscibile.

După numărul componenților, se deosebesc:

— amestecuri binare;
— amestecuri ternare;
— amestecuri cuaternare;
— amestecuri multicomponente;
— amestecuri complexe.

AMESTECURI BINARE

După gradul de solubilitate, ele pot fi împărțite în cele trei grupe:

1. Amestecuri binare miscibile în orice proporții

Amestecurile binare miscibile în orice proporție pot fi și ele împărțite în două grupe:

a) **Amestecuri binare miscibile în orice proporții și fără punct de fierbere constant.** Vaporii care se degajă la evaporarea unor astfel de amestecuri se deosebesc totdeauna, prin compoziție, de lichidul din care provin și anume, conținutul lor în component mai volatil este mai mare decât în lichid, $y > x$. Temperatura de fierbere a amestecurilor este totdeauna mai înaltă decât temperatura de fierbere a componentului ușor volatil și mai joasă decât temperatura de fierbere a componentului greu volatil.

O parte dintre amestecurile binare miscibile în orice proporție respectă legea lui Raoult, și diagramele lor de presiune-concentrație, fierbere și echilibru sunt ca și cele din fig. 9, 10 și 11.

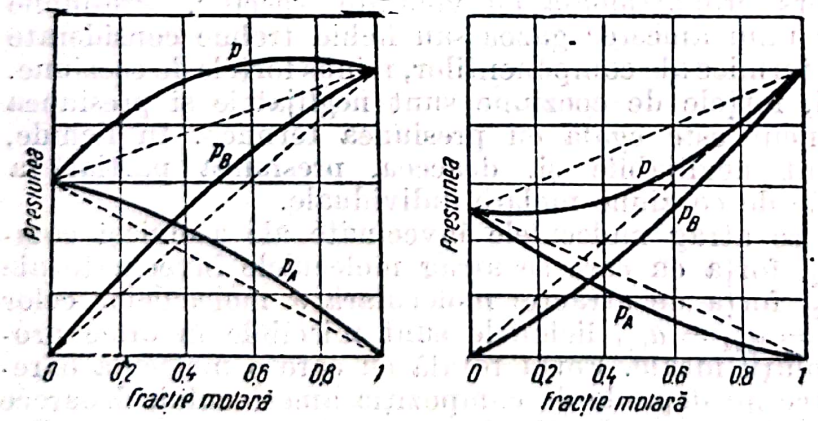


Fig. 17. Diagramă presiune-concentrație:
a — convexă, față de suma presiunilor parțiale; *b* — concavă, față de suma presiunilor parțiale.

Alte amestecuri binare nu respectă legea lui Raoult și variația presiunii parțiale cu concentrația nu mai este liniară. Pentru unele dintre aceste amestecuri, diagrama presiune-concentrație este ca aceea din fig. 17*a* și *b*, însă fără ca suma presiunilor parțiale să prezinte un maxim sau un minim.

b) **Amestecuri azeotropice.** Afară de amestecurile binare miscibile, de mai sus, mai există o categorie de amestecuri binare miscibile în orice proporție care, la o anumită temperatură de fierbere, mai înaltă sau mai joasă decât a componenților puri, au compoziția vaporilor egală cu a lichidului din care provin. Aceste amestecuri se numesc azeotropice, mai exact omoazeotropice, adică amestecuri azeotropice omogene.

Scanned with OKEN Scanner

Sunt două categorii de amestecuri binare omoazeotropice :

Amestecuri lichide care, la o anumită compoziție, au un punct de fierbere constant, inferior punctelor de fierbere ale componenților. Acestea sunt amestecuri azeotropice cu punct minim de fierbere sau amestecuri azeotropice pozitive (de exemplu amestecul apă-etanol. Etanolul pur fierbe sub 760 mm col, Hg la 78,4°C, iar apa, la 100°C, pe când amestecul cu 95,57% (greutate) etanol, fierbe la 78,15°C.

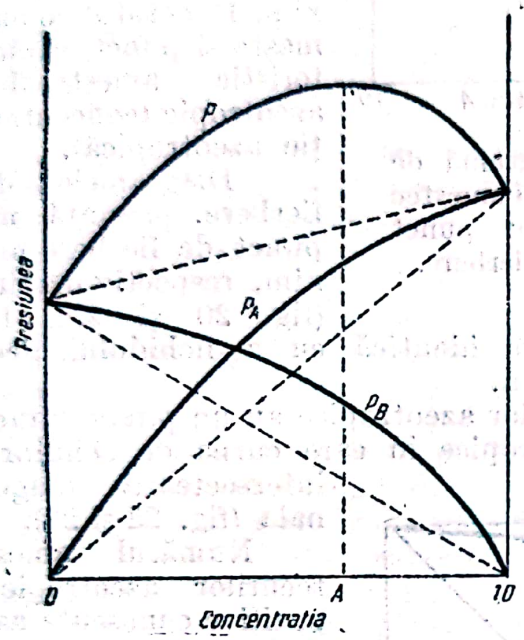


Fig. 18. Diagramă presiune-concentrație pentru un amestec azeotropic cu punct minim de fierbere.

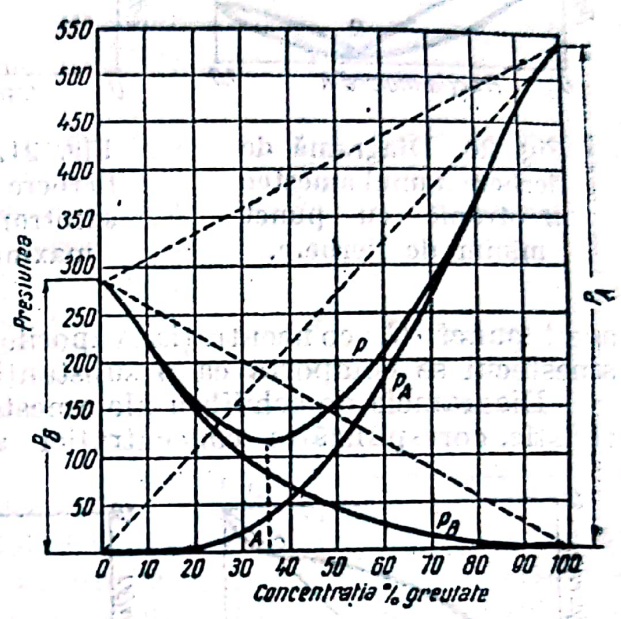


Fig. 19. Diagramă presiune-concentrație pentru un amestec azeotropic cu punct maxim de fierbere.

Amestecurile azeotropice binare din cea de a doua categorie, au un punct de fierbere mai înalt decât punctele de fierbere ale componenților puri. Acestea sunt amestecuri azeotropice cu punct maxim de fierbere sau amestecuri azeotropice negative (de exemplu amestecul acetonă-cloroform ; acetona pură fierbe, sub 760 mm col. Hg, la 55,5°C, iar cloroformul pur, la 61,2°C, pe când un amestec conținând 22% (greutate) acetonă, fierbe la 63,93°C).

Concentrația la care amestecul azeotropic are vaporii de aceeași compoziție ca și lichidul din care provin, se numește concentrație azeotropică.

La distilare, amestecurile azeotropice pot fi separate într'un component pur și în amestecul de compoziție azeotropică. Separarea ambilor componenți în stare pură din astfel de amestecuri, numai prin distilarea sau rectificarea lor, nu este posibilă.

La amestecurile azeotropice cu punct minim de fierbere se obține un distilat bogat în amestec azeotropic cu punct de fierbere constant, și un reziduu bogat în unul dintre componenți și anume în acela care se găsea într'o cantitate mai mare decât cea care corespunde concentrației azeotropice.

La amestecurile azeotropice cu punct maxim de fierbere se obține un distilat bogat în componentul care se găsea în amestec în cantitate mai mare decât cea corespunzătoare concentrației azeotropice, iar în reziduu, un amestec bogat în amestecul azeotropic.

Diagramele presiune-concentrație prezintă un maxim pentru presiunea totală a amestecului, în cazul amestecurilor azeotropice cu punct minim de

fierbere, și un minim pentru presiunea totală a amestecului, în cazul amestecurilor cu punct maxim de fierbere.

In fig. 18 și 19 sunt date două diagrame presiune-concentrație. In ambele cazuri, punctul A corespunde concentrației la care amestecul are punct de fierbere minim, respectiv maxim. Punctul A se numește și punct caracteristic amestecului azeotropic (concentrație azeotropică).

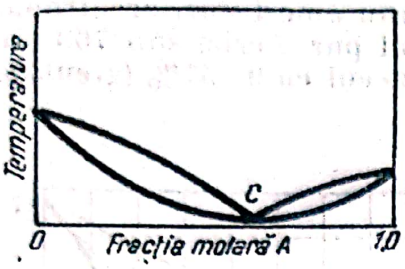


Fig. 20. Diagramă de fierbere a unui amestec azeotropic cu punct minim de fierbere.

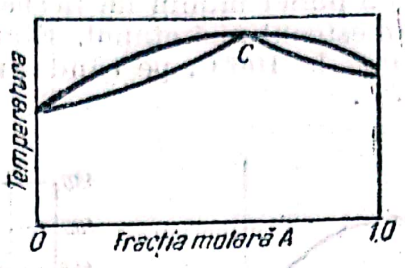


Fig. 21. Diagramă de fierbere a unui amestec azeotropic cu punct maxim de fierbere.

Diagramele de fierbere prezintă un punct de fierbere minim, respectiv maxim (fig. 20 și 21). In acest punct C, concentrația vaporilor este identică cu a lichidului, deci amestecul se comportă ca o substanță pură.

Diagramele de echilibru ale amestecurilor azeotropice au un punct caracteristic, corespunzător concentrației azeotropice în care curba de echilibru intersectează diagonala (fig. 22 și 23).

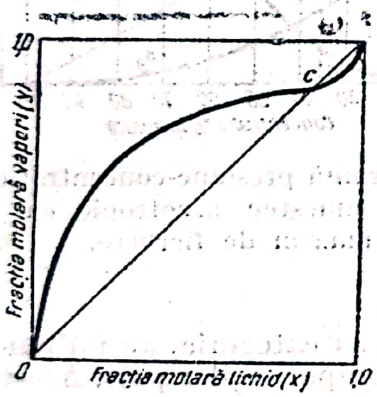


Fig. 22. Diagramă de echilibru a unui amestec azeotropic cu punct minim de fierbere.

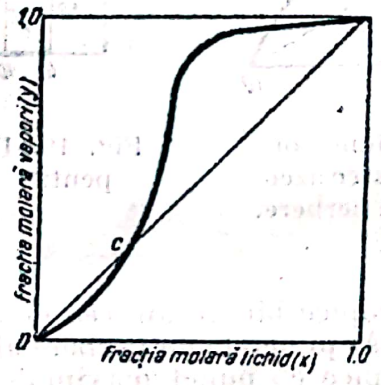


Fig. 23. Diagramă de echilibru a unui amestec azeotropic cu punct maxim de fierbere.

Numărul amestecurilor azeotropice pozitive cunoscute astăzi este foarte mare (câteva zeci de mii). Numărul amestecurilor azeotropice negative este mult mai mic (câteva sute). Din cercetările făcute s'a constatat chiar că multe dintre amestecurile care la presiunea obișnuită nu au un punct azeotropic, în anumite condiții de presiune au un astfel de punct.

Concentrația amestecului la punctul de azeotropie variază în funcție de presiunea amestecului. Uneori, această caracteristică servește la separarea amestecului azeotropic.

2. Amestecuri lichide binare nemiscibile

Când se agită două lichide nemiscibile, fiecare dintre ele își păstrează proprietățile. Un astfel de sistem poate fi separat ușor prin decantare. In acest caz, sistemul este format din doi componenți și din trei faze (două lichide, una vapori) și, conform regulii fazelor, sistemul are un singur grad de libertate. Aceasta arată că fiecărei temperaturi determinate îi va corespunde o presiune perfect determinată și fiecare component se va comporta ca și când ar fi singur în stare pură.

Intr'un astfel de sistem, presiunea parţială a fiecărui component nu depinde de proporţia lui în sistem şi este egală cu presiunea de vapori a componentului pur, la temperatura respectivă. Diagrama presiune-concentraţie se va prezenta ca în fig. 24.

Diagrama presiune-temperatură se construeşte ţinând seamă că lichidele nemiscibile urmează legea lui Dalton: presiunea totală, la o anumită temperatură, este egală cu suma presiunilor parţiale, care, în acest caz, sunt egale cu presiunile componenţilor puri:

$$p = p_A + p_B = P_A + P_B.$$

Din acest considerent, curba de variaţie a presiunii totale în funcţie de temperatură (fig. 25) este o curbă asemănătoare cu curba variaţiei presiunii componenţilor şi anume ea reprezintă însumarea presiunilor componenţilor la acea temperatură. Deoarece presiunea totală este mai mare decât presiunea componenţilor puri, sistemele nemiscibile fierb la o temperatură inferioară temperaturii de fierbere a componenţilor puri. Este de observat că lichidul fierbe la o temperatură inferioară numai dacă este bine agitat. El fierbe la această temperatură, indiferent de compoziţie.

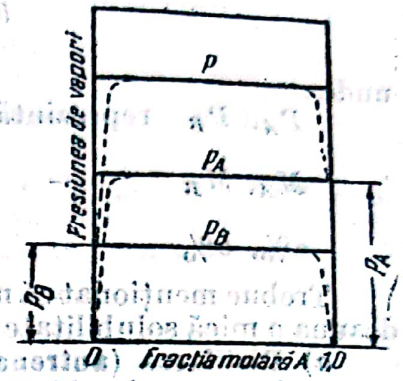


Fig. 24. Diagramă presiune-concentraţie a amestecurilor nemiscibile.

Folosind această proprietate, în tehnică se practică de multe ori antrenarea unor lichide cu vapori de apă. La distilare, în lichidul care urmează să fie evaporat se adaugă apă lichidă sau vapori; vaporii rezultaţi sunt condensaţi. Condensatul se separă în două faze. Metoda este folosită în special pentru a se realiza o scădere a punctului de fierbere.

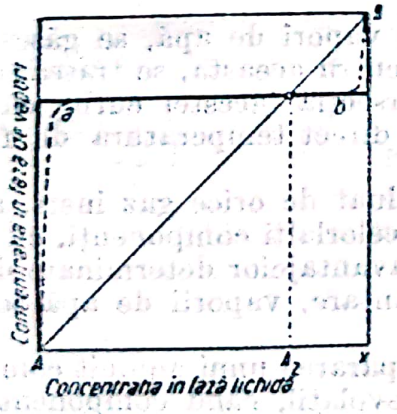


Fig. 25. Diagrama de echilibru pentru sisteme binare nemiscibile.

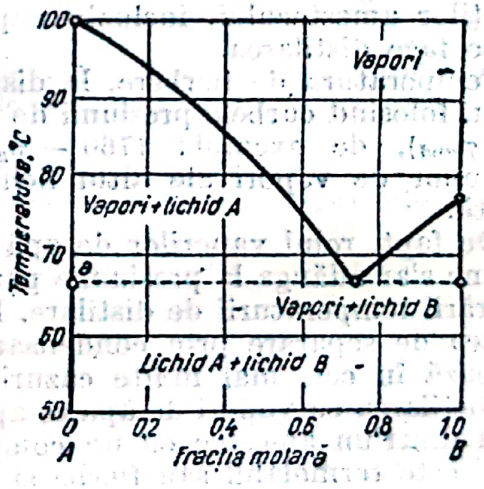


Fig. 26. Diagrama de distilare a sistemelor de lichide nemiscibile.

Diagrama de distilare a sistemelor lichide nemiscibile (la presiune constantă) este redată în fig. 26, unde, pe ordonată se ia concentraţia în fază de vapori şi în abscisă, concentraţia în fază lichidă; în punctele A şi B există numai componentul A sau B.

Orizontala ab delimitează amestecul de lichid A, B, iar punctul A_z este punctul heteroazeotropic.

Compoziţia vaporilor care se obţin la evaporarea a două lichide nemiscibile se calculează pe baza legii lui Dalton.

Conținutul, în procente, al componentului A, respectiv al componentului B, este:

$$a\% = \frac{P_A M_A}{P_A M_A + P_B M_B} \cdot 100$$
$$b\% = \frac{P_B M_B}{P_A M_A + P_B M_B} \cdot 100 \qquad (17)$$

unde:

P_A, P_B reprezintă presiunea de vapori a componenților puri A, respectiv B;

M_A, M_B — greutățile moleculare ale componenților A, respectiv B;

$a\%$, $b\%$ — conținutul procentual al componenților, în greutate.

Trebue menționat că nu există lichide absolut nemiscibile; practic există totdeauna o mică solubilitate reciprocă, depinzând în mare măsură de temperatură.

a) **Distilarea (antrenarea) cu vapori de apă.** Distilarea cu vapori de apă este o distilare simplă, în care vaporizarea unui amestec se face cu ajutorul vaporilor de apă introduși direct în amestecul de distilat. Distilarea cu vapori de apă este o aplicare tehnică a proprietăților lichidelor nemiscibile.

Din cele stabilite la sistemele nemiscibile se ajunge la concluzia că toate lichidele, indiferent de punctul lor de fierbere în stare pură, dacă sunt în amestec eterogen cu apa, fierb la temperaturi sub punctul de fierbere al apei.

Pentru determinarea temperaturii la care un lichid dat va distila prin antrenare cu vapori de apă trebue să se cunoască curbele presiunii de vapori, în funcție de temperatură, atât pentru apă, cât și pentru lichidul de distilat. Temperatura de distilare este cea la care suma presiunilor parțiale ale componenților amestecului, incluziv vaporii de apă, este egală cu presiunea la care se face distilarea.

Temperatura de fierbere, la distilarea cu vapori de apă, se găsește mai simplu, folosind curbele presiunii de vapori. Pentru aceasta, se trasează curba $(p_0 - p_{apă})$, de exemplu $(760 - p_{apă})$. Intersecția acestei curbe cu curba presiunilor de vapori ale altui lichid indică direct temperatura de fierbere căutată.

De fapt, rolul vaporilor de apă poate fi luat de orice gaz inert, a cărui presiune s'ar adăuga la presiunile parțiale ale celorlalți componenți, cu efectul micșorării temperaturii de distilare. Datorită avantajelor determinate de posibilitatea de separare prin condensare și decantare, vaporii de apă se întrebuințează în cele mai multe cazuri.

Distilarea cu vapori de apă se aplică la separarea unui anumit component volatil dintr'un amestec cu un component nevolatil, când componentul mai volatil este termolabil sau fierbe și el la temperaturi înalte.

Antrenarea componentului volatil cu ajutorul vaporilor de apă se face pe baza legii lui Dalton. Considerând volumul vaporilor de apă și volumul vaporilor componentului volatil, conform legii lui Dalton:

$$\frac{dV}{dV + dA} = \frac{p_v}{p}$$

și

$$\frac{dA}{dV + dA} = \frac{p_A}{p}$$

din care, prin împărțire, rezultă:

$$\frac{dV}{dA} = \frac{p_v}{p_A} = \frac{p - p_A}{p_A} = \frac{p}{p_A} - 1, \qquad (18)$$

unde:

V este volumul vaporilor de apă;
A — volumul vaporilor de component volatil;
p_v — presiunea parțială a vaporilor de apă;
p_A — presiunea parțială a vaporilor de component volatil;
p — presiunea de distilare.

Dacă se ia în considerație eficiența vaporizării în distilarea (antrenarea) cu vapori de apă, adică raportul dintre presiunea parțială a componentului volatil și presiunea parțială de echilibru a componentului volatil, adică:

$$E = \frac{p_A}{p_A^*} = \frac{p_A}{P_A x_A} = \frac{p_A}{P_A \frac{A}{A+B}}, \qquad (19)$$

unde:

E este eficiența vaporizării;
p_A — presiunea parțială a componentului volatil în amestecul cu vaporii de apă;
p_A^* — presiunea parțială de echilibru a componentului volatil în amestecul de distilat;
P_A — presiunea componentului pur A, la temperatura de distilare;
x_A — fracția molară a componentului volatil în amestecul de distilat;
A — cantitatea de component volatil în amestecul inițial, în moli;
B — cantitatea de component nevolatil în amestecul inițial, în moli,

se poate calcula cantitatea de vapori de apă necesară pentru antrenare. Se deosebesc două cazuri:

α) *Când trebue distilat un component volatil în amestec cu o cantitate mare de lichid nevolatil.* Eliminând pe p_A din relațiile (18) și (19), rezultă:

$$\frac{dV}{dA} = \frac{p}{EP_A \frac{A}{A+B}} - 1 = \frac{p(A+B)}{EP_A A} - 1$$

sau

$$dV = \left(\frac{p}{EP_A} - 1\right) dA + \frac{pB}{EP_A} \frac{dA}{A}, \qquad (20)$$

Prin integrare, rezultă:

$$V = \left(\frac{p}{EP_A} - 1\right)(A_1 - A_2) + \frac{pB}{EP_A} \ln \frac{A_1}{A_2}, \qquad (21)$$

unde:

A_1 este componentul volatil la începutul distilării, în moli;
A_2 — componentul volatil la sfârșitul distilării, în moli;
V — vapori pentru antrenare, în moli.

Scanned with OKEN Scanner

β) *Când trebue distilat un amestec în care componentul volatil este în cantitate foarte mare în comparație cu lichidul nevolatil.* Din relațiile (18) și (19) și ținând seamă că $B \to 0$, rezultă :

$$\frac{dV}{dA} = \frac{p}{EP_A} - 1$$

sau

$$dV = \left(\frac{p}{EP_A} - 1\right) dA. \tag{22}$$

Prin integrare rezultă :

$$V = \left(\frac{p}{EP_A} - 1\right)(A_1 - A_2). \tag{23}$$

Comparând rezultatele obținute în relațiile (21) și (23) se constată că, pentru aceeași cantitate de component volatil se utilizează mai mulți vapori de apă când acesta se găsește în amestec cu un lichid nevolatil.

Ecuația (23) se poate scrie sub forma :

$$\frac{V}{A_1 - A_2} = \frac{p}{EP_A} - 1 = \frac{p_v}{p_A}. \tag{24}$$

Raportul gravimetric între vaporii necesari și lichidul antrenat, ținând seamă de greutățile moleculare, este :

$$\frac{G_v}{G_A} = \frac{p_v M_v}{p_A M_A} = \frac{p_v}{p_A} \frac{18}{M_A}, \tag{25}$$

unde :

M_A este greutatea moleculară a componentului antrenat ;
$M_v = 18$ — greutatea moleculară a apei.

Căldura necesară distilării lichidului cu vapori de apă este căldura necesară pentru ridicarea temperaturii lichidului la punctul de fierbere plus căldura de vaporizare pentru partea care se evaporă. Afară de aceasta, o parte din căldură pleacă cu vaporii de apă ce se elimină odată cu lichidul distilat. Consumul de căldură, la distilarea cu vapori de apă, este deci mai mare decât la distilarea simplă, și anume cu acea cantitate de căldură care pleacă cu vaporii de apă.

Cantitatea de căldură necesară pentru încălzirea lichidului până la punctul de fierbere și pentru evaporarea componentului volatil poate fi obținută prin :

— condensarea unei cantități de vapori de apă saturanți, în lichid ;

— răcirea unei cantități de vapori supraîncălziți, menținându-i final tot în stare gazoasă ;

— încălzirea indirectă.

Instalația pentru antrenarea cu vapori de apă (fig. 27) este formată din : o blază obișnuită de distilare *1*, prevăzută cu o serpentină pentru aburul indirect, și o conductă care duce aburul direct până la fundul blazei ; un condensator *2* și un decantor *3*, în care se face, după condensare, separarea apei de componentul volatil.

Deoarece în timpul foarte scurt de contact nu se stabilește echilibrul între componentul de antrenat și vaporii de apă, consumul real de abur este

mai mare decât cel teoretic. Pentru aceasta s'a introdus în calcul eficienţa de vaporizare, definită de relaţia (19). Eficienţa de vaporizare variază între 0,60 şi 0,85.

Calculul teoretic dă numai cantitatea de abur necesară pentru efectul de antrenare. Trebue să se ţină seamă însă de cantităţile de căldură necesare pentru încălzirea lichidului până la punctul de fierbere şi pentru evaporarea componentului volatil.

Efectul prezenţei apei lichide în blază. Când se lucrează cu abur supraîncălzit, în blaza de distilare nu se formează apă lichidă. Când componentul nevolatil este în cantitate neglijabilă, sistemul este format din doi componenţi (lichidul de antrenat şi apa) şi din două faze (vapori şi lichid).

Din regula fazelor rezultă că, în acest caz, există două grade de libertate, putându-se alege atât temperatura, cât şi presiunea. Consumul de abur ar putea fi micşorat :

α) prin ridicarea temperaturii ;

β) prin micşorarea presiunii totale ;

γ) prin combinarea primelor două procedee.

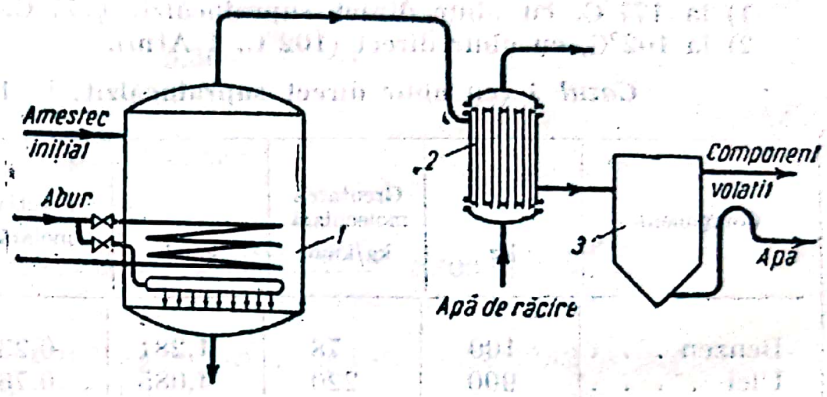


Fig. 27. Schema instalaţiei de antrenare cu vapori de apă :
1—blază de distilare ; *2*—condensator ; *3*—decantor.

Dacă în blază există apă, numărul fazelor este trei şi, conform regulii fazelor, există un singur grad de libertate. Sistemul este definit, dacă se fixează, fie temperatura, fie presiunea.

Pentru a evita formarea apei lichide (prin condensare), temperatura de distilare trebue să fie astfel aleasă, încât $p_v = p - p_A$ să fie inferioară presiunii de saturaţie a vaporilor de apă la temperatura aleasă.

In cazul când componentul nevolatil este în cantitate mare, p_A scade, tinzând către zero, când componentul A este eliminat în întregime. Deaceea, presiunea parţială a vaporilor, p_v, creşte până la p. Pentru a evita condensarea, temperatura de distilare trebue să fie cu puţin mai înaltă decât cea corespunzătoare la presiunea p a vaporilor de apă. De exemplu, dacă se lucrează la presiunea atmosferică, temperatura trebue să fie cu câteva grade peste 100°C.

Eficienţa de vaporizare. Când bulele de vapori de apă trec prin lichid, ele transportă o cantitate de vapori de substanţă volatilă ; presiunea parţială reală a acestor vapori nu atinge presiunea parţială teoretică de echilibru. Din cauza aceasta, consumul de vapori nu se face cu randamentul 1, faţă de presiunea parţială teoretică de echilibru, ci cu un randament egal cu eficienţa de vaporizare.

Valoarea eficienţei de vaporizare este :

$$E = \frac{p_A}{p_A^*} = 1 - e^{-k\frac{L}{D}} \qquad (26)$$

Eficienţa este, deci, funcţie de :
— natura componentului volatil (constanta k) ;
— grosimea stratului de lichid străbătut de bule (L) ;
— mărimea bulelor (D).
Ca siguranţă se ia $E = 0{,}6 - 0{,}7$.

Pentru a mări eficienţa, vaporii trebue introduşi destul de adânc în lichid (minimum 0,3 m), printr'o ţeavă cu găuri de aproximativ 6 mm. Valoarea eficienţei este, probabil, 0,9—0,95, la lichide cu greutatea moleculară sub 100. La uleiuri ($M > 250$) şi la instalaţiile de rafinare, $E = 0,5$.

Exemplu. Să se recupereze, prin antrenare cu vapori de apă, benzenul din 1 000 kg ulei de extracţie conţinând 10% (greutate) benzen.

Să se calculeze cantitatea necesară de vapori, pentru a reduce conţinutul de benzen la 5 kg, în următoarele condiţii:

1) la 177°C, cu abur direct supraîncălzit (177°C, 1 Atm);
2) la 102°C, cu abur direct (102°C, 1 Atm).

Cazul 1 (cu abur direct supraîncălzit, la 177°C şi 1 Atm.).

Component	kg	Greutatea moleculară kg/kmol	kmol	Fracţia molară	Presiunea vaporilor P_A mm col. Hg	Presiunea parţială $p_A = P_A\, x_A$
Benzen . . .	100	78	1,281	0,239	7 100	1 700
Ulei	900	220	4,085	0,761		
Total . . .	1 000	—	5,366	1,000		

Deoarece presiunea parţială a benzenului este mai mare decât 760 mm col. Hg şi deoarece distilarea se face la presiunea atmosferică, rezultă că o parte din benzen distilă înainte de a ajunge la 177°C. Cantitatea (A' kmol) de benzen vaporizată înainte de a introduce abur direct, se găseşte punând condiţia ca presiunea parţială a benzenului rămas să fie de 760 mm col. Hg:

$$7\,100\,\frac{1,281 - A'}{5,366 - A'} = 760,$$

de unde $A' = 0,791$ kmol benzen evaporat.

Benzen existent în momentul introducerii aburului direct:

$A_1 = 1,281 - 0,791 = 0,490$ kmol.

In ecuaţia (21) se introduc următoarele valori:

$A_1 = 0,490$ kmol benzen iniţial;

$A_2 = \frac{5}{78} = 0,064$ kmol benzen final;

$E = 0,9$ (eficienţa de vaporizare);

$P_A = 7\,100$ mm col. Hg (presiunea de vapori a benzenului la 177°C);

$B = 4,085$ kmol ulei;

$p = 760$ mm col. Hg (presiunea totală de distilare).

$$V = \left(\frac{760}{0,9 \cdot 7\,100} - 1\right)(0,490 - 0,064) + \frac{760 \cdot 4,085}{0,9 \cdot 7\,100} \cdot 2,303 \lg \frac{0,490}{0,064};$$

$V = 0,612$ kmol vapori = 11 kg vapori de apă sau, raportând la unitatea de cantitate de benzen antrenat:

$$V = \frac{0,612}{0,426} = 1,44 \text{ kmol vapori/kmol benzen} = 0,331 \text{ kg vapori/kg benzen}.$$

Cazul 2 (cu abur direct la 102°C și 1 Atm)

Component	kg	Greutatea moleculară kg/kmol	kmol	Fracția molară	Presiunea vaporilor P_A mm col. Hg	Presiunea parțială $p_A = P_A\ x_A$
Benzen . . .	100	78	1,281	0,239	1 380	330
Ulei	900	220	4,085	0,761		
Total . . .	1 000	—	5,366	1,000		

In timpul încălzirii nu se evaporă benzen.
Se aplică ecuația (21):

$$V = \left(\frac{760}{0{,}9 \cdot 1\,380} - 1\right)(1{,}281 - 0{,}064) + \frac{760 \cdot 4{,}085}{0{,}9 \cdot 1\,380}\ 2{,}303 \lg \frac{1{,}281}{0{,}064}$$

V = 70,1 kmol vapori = 1 262 kg vapori de apă sau, raportând la unitatea de cantitate de benzen antrenat:
V = 57,7 kmol vapori/kmol benzen = 61,3 kg vapori/kg benzen.

Aplicațiile distilării prin antrenare cu vapori de apă: purificarea glicerinei; purificarea acizilor grași; separarea benzenului, toluenului, xilenului, naftalinei din gazele de cocserie; purificarea anilinei; separarea benzinei de uleiurile comestibile (la extracție).

3. Amestecuri lichide binare parțial miscibile

După solubilitățile reciproce ale lichidelor, se pot prezenta următoarele trei variante:

α) lichid A saturat cu lichid B + lichid B pur;

β) lichid B saturat cu lichid A + lichid A pur;

γ) lichid A saturat cu lichid B + lichid B saturat cu lichid A.

Solubilitatea reciprocă a componenților este funcție de temperatură. Variind temperatura, un sistem nemiscibil sau parțial miscibil poate deveni miscibil în orice proporții. Un exemplu de lichide parțial miscibile îl constitue fenolul și apa, a căror solubilitate reciprocă, în funcție de temperatură, este arătată în fig. 28. Sistemele binare parțial miscibile se studiază, ca și celelalte amestecuri, cu ajutorul diagramelor: presiune-concentrație, de fierbere, de echilibru.

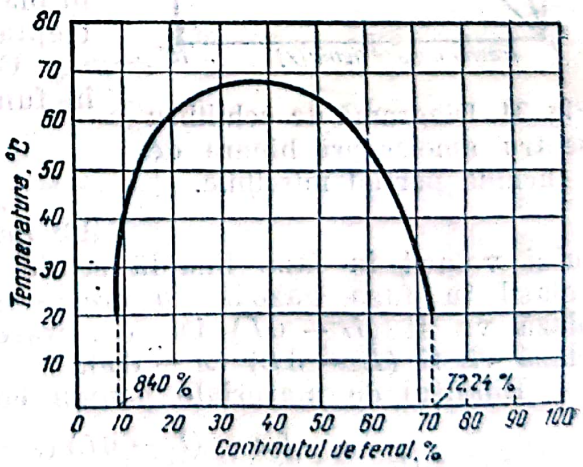


Fig. 28. Solubilitatea reciprocă a sistemului fenol-apă, funcție de temperatură.

In fig. 29 este redată diagrama presiune-concentrație pentru un astfel de amestec. Zona I corespunde amestecului omogen de lichid B disolvat în

lichidul A ; zona II reprezintă domeniul de nemiscibilitate (amestec eterogen), iar zona III corespunde amestecului omogen de lichid A disolvat în lichidul B.

Presiunea parțială a componenților variază în zonele de miscibilitate în funcție de concentrație și rămâne fixă în zona de nemiscibilitate, arătând prin aceasta că, în primul caz, se comportă ca lichide miscibile, iar în celălalt caz, ca lichide nemiscibile.

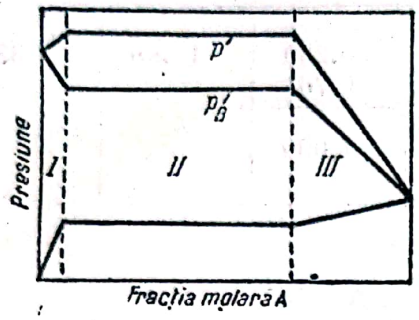


Fig. 29. Diagramă presiune-concentrație pentru amestecuri binare de lichide parțial miscibile.

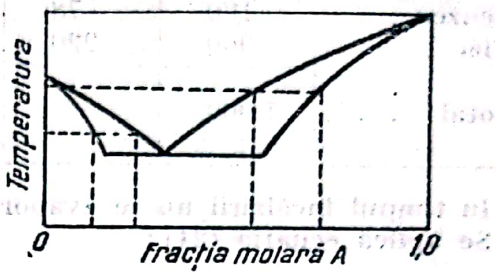


Fig. 30. Diagramă de fierbere pentru amestecuri binare de lichide parțial miscibile.

In fig. 30 este redată diagrama de fierbere și în fig. 31, diagrama de echilibru pentru un amestec binar de lichide parțial miscibile.

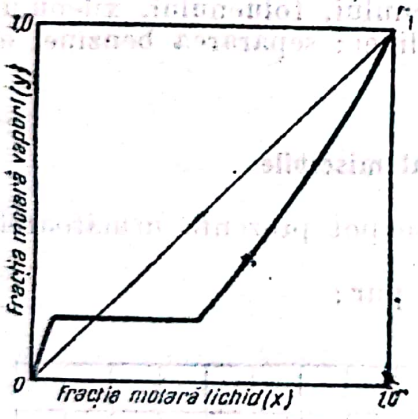


Fig. 31. Diagramă de echilibru pentru amestecuri binare de lichide parțial miscibile.

4. Separarea amestecurilor binare miscibile

Toate metodele de distilare folosite în tehnică pot fi împărțite în două grupe : *a*) distilarea simplă și *b*) rectificarea.

a) **Distilarea simplă.** In procesul distilării simple discontinue, pe măsura vaporizării amestecului, atât în distilatul obținut prin condensarea vaporilor, cât și în reziduul rămas în blază, conținutul în component volatil scade treptat.

Compoziția vaporilor poate fi exprimată în funcție de compoziția lichidului :

$$y = f(x).$$

La evaporarea unei cantități infinit mici dL de amestec, concentrația x a componentului volatil în faza lichidă scade cu dx, iar concentrația componentului volatil în faza gazoasă y crește cu dy. Cantitatea de lichid rămasă în blază va fi $(L - dL)$ iar cantitatea de component volatil în lichidul din blază va fi $(L - dL)\,(x - dx)$.

Bilanțul de materiale pentru componentul volatil este :

$$Lx = (L - dL)\,(x - dx) + (y + dy)\,dL. \qquad (27)$$

Efectuând operațiile și eliminând termenii foarte mici, rezultă :

$$\frac{dL}{L} = \frac{dx}{y - x}. \qquad (28)$$

Integrând, se obține

$$\ln \frac{L_1}{L_2} = \int_{x_1}^{x_2} \frac{dx}{y - x}, \tag{29}$$

unde:

L_1 este numărul de moli (sau kg) în șarja inițială;
L_2 — numărul de moli (sau kg) după ce a distilat cantitatea $L_1 - L_2$;
x_1 — concentrația inițială în component volatil în lichidul inițial;
x_2 — concentrația finală (după distilarea cantității $L_1 - L_2$) a componentului volatil în lichid.

In cazurile în care se cunoaște relația $y = f(x)$ se poate calcula valoarea integralei (29); în general însă, integrala se rezolvă grafic, cu ajutorul curbei de echilibru $y = f(x)$, determinând aria de sub curba $1/(y - x)$ în funcție de x; această suprafață reprezintă valoarea $\left(\ln \frac{L_1}{L_2}\right)$.

In cazul particular în care se aplică legea lui Raoult, valoarea lui y rezultă din relația:

$$y = \frac{\alpha x}{1 + (\alpha - 1)x};$$

introducând această valoare a lui y în relația (29) se obține după integrare:

$$\ln \frac{L_1}{L_2} = \frac{1}{\alpha - 1}\left(\ln \frac{x_1}{x_2} + \alpha \ln \frac{1 - x_2}{1 - x_1}\right). \tag{30}$$

In cazul când amestecul respectă legea

$$y = Kx, \tag{31}$$

integrala dă:

$$\ln \frac{L_1}{L_2} = \frac{1}{K - 1} \ln \frac{x_1}{x_2}. \tag{32}$$

Relația (29) este justă numai dacă se presupune că partea distilată de lichid se elimină, sub formă de vapori, pe măsură ce se formează.

Schema unei instalații de distilare simplă este redată în fig. 32. Blaza *1*, având serpentina de vapori pentru încălzire, este prevăzută cu un dom și cu o conductă pentru eliminarea vaporilor. Vaporii trec în condensatorul-răcitor *2*, unde se condensează și se răcesc. Distilatul obținut se colectează în recipientul *3*. Incălzirea se face, deobicei, cu abur saturat. Când distilarea se face în vid, condensatorul este legat la o pompă de vid.

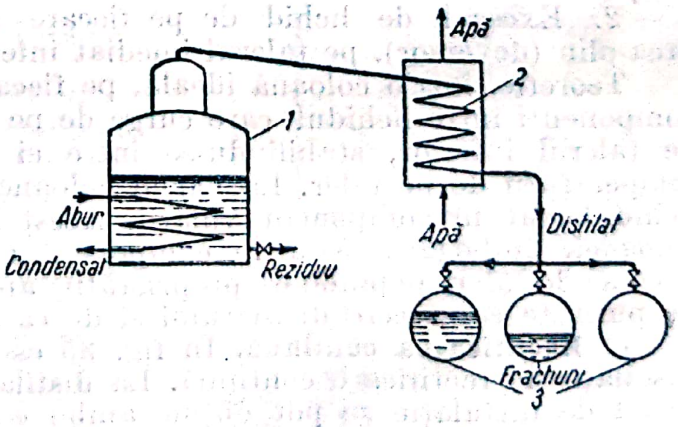


Fig. 32. Schema instalației de distilare simplă: *1* — blază; *2* — condensator-răcitor; *3* — recipient de distilat.

Pentru evitarea antrenării picăturilor de lichid de către vapori, ceeace ar duce la impurificarea distilatului, viteza vaporilor nu trebue să depășească o anumită limită. In funcție de puritatea cerută distilatului, viteza vaporilor se ia de 5—50 m/s.

Uneori, la separarea lichidelor prin distilare simplă, blaza este prevăzută cu un deflegmator în care are loc o condensare parțială. Prin aceasta se realizează o îmbogățire a distilatului în component volatil. O astfel de instalație este reprezentată în fig. 33.

b) **Rectificarea.** Schema de funcționare a unei coloane de rectificare este redată în fig. 34. Coloana este prevăzută cu o serie de talere care o împart în porțiuni. Vaporii care se formează pe talerul n trec prin orificiile prevăzute în talerul $n-1$ și se condensează în contact cu lichidul de pe acest taler. Datorită căldurii de condensare cedată, lichidul de pe acest taler fierbe și degajă vapori mai bogați în component volatil decât lichidul; acești vapori se ridică pe talerul superior

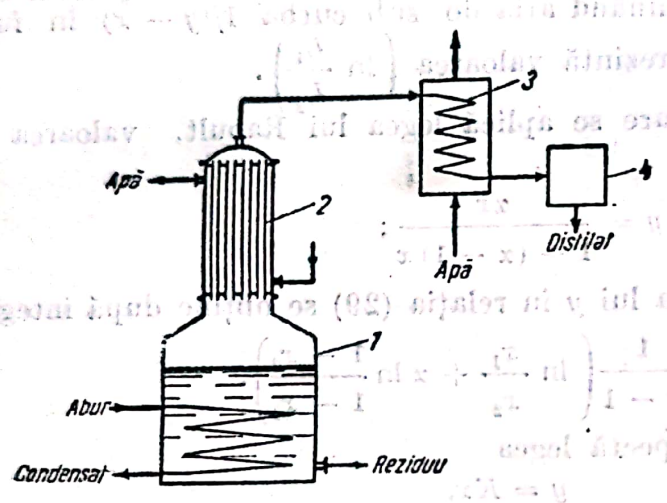


Fig. 33. Schema distilării simple cu deflegmator:
1 — blază; *2* — deflegmator; *3* — condensator; *4* — recipient colector.

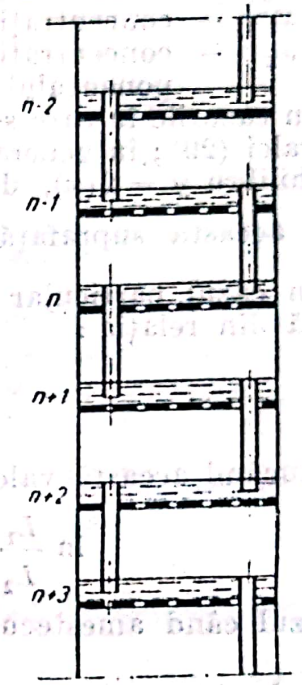


Fig. 34. Schema unei coloane de rectificare:

$n-2$. Excesul de lichid de pe fiecare taler se scurge, prin conducta de prea-plin (deversor), pe talerul imediat inferior.

Teoretic, într'o coloană ideală, pe fiecare taler se produce un schimb de componenți între lichidul care curge de pe talerul superior și vaporii produși de talerul inferior, stabilindu-se între ei echilibrul dinamic corespunzător temperaturii de pe taler. La vârful coloanei trebue să se introducă continuu lichid bogat în component volatil. Acest lichid, care apoi curge dealungul coloanei, îmbogățindu-se în component greu, se numește *reflux*. Numărul necesar de talere depinde de proprietățile amestecului care se distilă, de gradul de puritate ce se cere distilatului și de cantitatea refluxului.

c) **Rectificarea continuă.** In fig. 35 este redată schema celei mai simple instalații de rectificare continuă. La distilarea unor amestecuri binare într'o astfel de instalație se pot obține ambii componenți în stare aproape pură. Coloana de rectificare continuă este formată din două secțiuni; secțiunea superioară sau de concentrare *2* și secțiunea inferioară sau de epuizare *1*. Intre aceste două porțiuni se face alimentarea coloanei cu amestec de distilat. In secțiunea inferioară a coloanei (coloana de epuizare) are loc eliminarea componentului mai volatil din amestec, iar în partea superioară a coloanei (coloana de concentrare), îmbogățirea vaporilor în componentul mai volatil.

Amestecul inițial care se găsește în rezervorul *3* trece în preîncălzitorul *4*, unde este încălzit la temperatura de fierbere a lichidului de pe talerul pe care este introdus în coloană.

Blaza dela extremitatea inferioară a coloanei este încălzită prin manta, serpentină sau sistem tubular. Incălzirea se face cu abur saturat sau puțin supraîncălzit. Condensatul este evacuat printr'un separator de condensat *10*.

Vaporii care se formează în blază trec de jos în sus, prin coloană, din taler în taler; pe fiecare taler are loc schimbul de căldură și de substanță; din coloană, vaporii trec în condensatorul *5*; o parte din condensat se întoarce în coloană sub formă de reflux, iar cealaltă parte trece în răcitor *6* și apoi, prin dispozitivul de control *9*, la colectorul de distilat *7*.

Reziduul care conține produsul greu volatil se elimină, pe la partea inferioară a coloanei în colectorul de reziduu *8*.

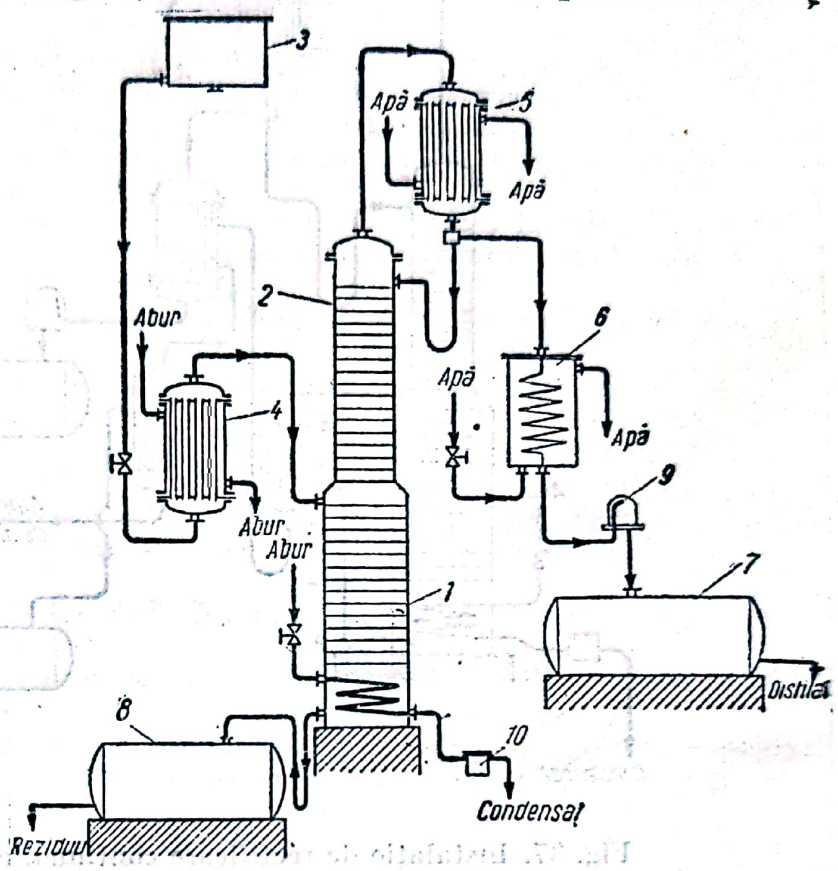


Fig. 35. Schema unei instalații de rectificare continuă: *1* — secțiunea inferioară a coloanei (de epuizare); *2* — secțiunea superioară a coloanei (de concentrare); *3* — rezervor; *4* — preîncălzitor; *5* — condensator; *6* — răcitor; *7* — colector de distilat; *8* — colector de reziduu din blază; *9* — dispozitiv de control; *10* — vas de condensat.

In fig. 36 se arată mai detailat drumul vaporilor și condensatului.

Deoarece coloana cu funcționare continuă lucrează în regim staționar, compoziția lichidului și a vaporilor, în fiecare punct al coloanei, rămâne constantă.

Pentru economie de căldură, în operațiile de rectificare se recurge la construcțiile din fig. 37 și 38. In fig. 37 este reprezentată o instalație de rectificare continuă cu recuperarea căldurii, atât dela vapori cât și dela reziduu, pentru a preîncălzi amestecul de alimentare la temperatura la care trebue să se facă alimentarea. In unele cazuri se economisește chiar aburul necesar vaporizării. Incălzirea se face cu vaporii de distilat produs la vârful coloanei, cărora li se ridică temperatura prin procedeul pompei de căldură (fig. 38).

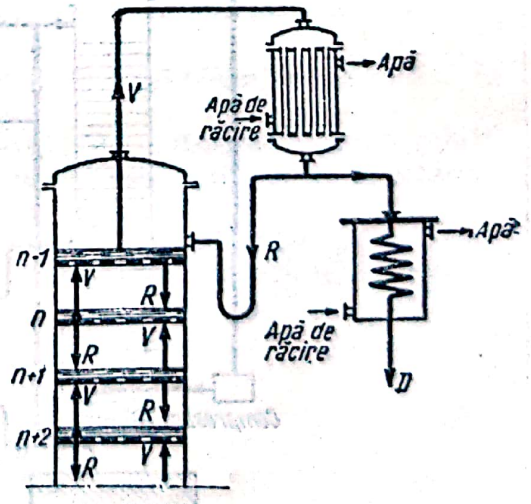


Fig. 36. Drumul vaporilor și condensatului (reflux) în coloana de distilare.

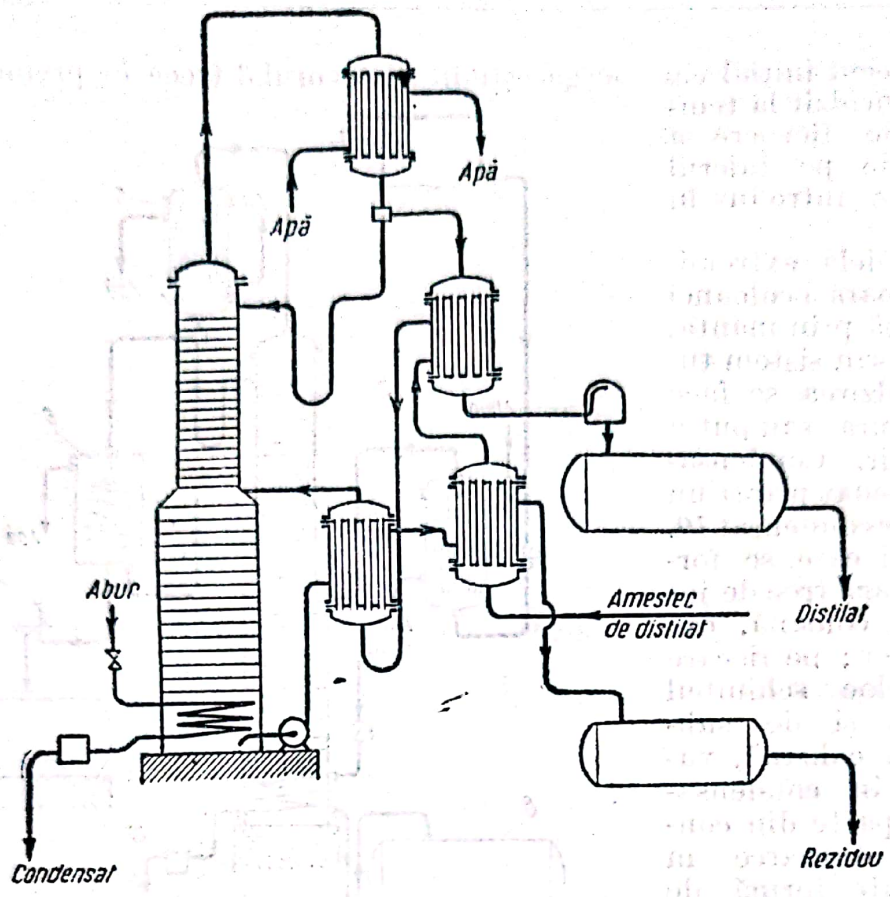


Fig. 37. Instalaţie de rectificare continuă, cu recuperarea căldurii în schimbătoare de căldură.

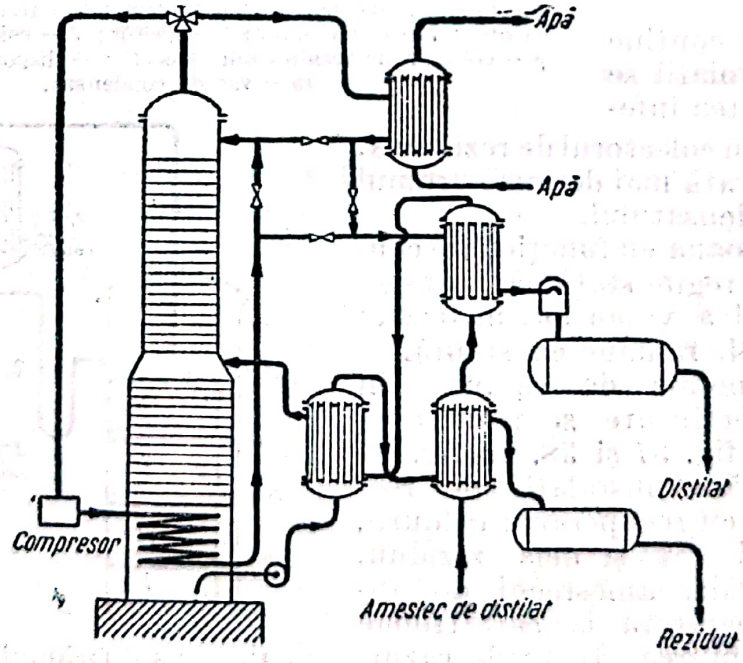


Fig. 38. Instalaţie de rectificare continuă, cu pompă de căldură.

d) **Analiza funcționării coloanelor de rectificare.** Metoda analitică de cercetare a funcționării coloanelor de rectificare este relativ complicată. Pentru ușurință au fost elaborate metode grafice, care dau posibilitatea unei rezolvări rapide și sugestive a problemelor referitoare la rectificare.

Metoda diagramei de echilibru este o metodă grafică simplă și suficient de exactă pentru practică. Calculul după această metodă se face cu următoarele ipoteze:

1) amestecul se introduce în coloană preîncălzit până la temperatura de fierbere a lichidului de pe talerul pe care se introduce amestecul (talerul de alimentare);

2) condensatul are în condensator aceeași compoziție cu vaporii care se formează pe talerul superior al coloanei;

3) căldura de amestec între componenți este neglijabilă;

4) căldurile molare de vaporizare sunt egale;

5) pe fiecare taler se atinge echilibrul teoretic între lichid și vapori.

Notații:

n este numărul talerului, numerotarea începând dela vârful coloanei; în regiunea de concentrare se va nota n, iar în regiunea de epuizare, n';

x_n — compoziția lichidului (fracția molară de component volatil) pe talerul n;

y_n — compoziția vaporilor (fracția molară de component volatil) pe talerul n;

F — debitul de amestec intrat în coloană (alimentarea coloanei);

x_f — compoziția amestecului inițial (fracția molară de component volatil);

W — debitul fracțiunii grele evacuate din blază;

x_w — compoziția fracțiunii grele evacuate din blază (fracția molară de component volatil);

D — debitul distilatului;

x_d — compoziția distilatului (fracția molară de component volatil);

L — debitul refluxului prin coloană;

V — debitul vaporilor prin coloană;

$R = L/D$ — raportul de reflux în porțiunea de concentrare a coloanei, în moli/mol;

$R' = R + F/D$ — raportul de reflux în porțiunea de epuizare a coloanei, în moli/mol.

Liniile de operație sunt reprezentări grafice care corespund unor relații lichid-vapori între două talere sau, în general, între două unități de echilibru; de exemplu: relația între y_{n+1} și x_n.

Ecuația dreptei de concentrare (linia de operație în secțiunea de concentrare a coloanei de rectificare). Dintr'un bilanț total de materiale în partea superioară a coloanei, rezultă:

$$V = L + D = RD + D$$

și, pentru $D = 1$,

$$V = R + 1 \tag{33}$$

sau, numai pentru componentul volatil pe talerul n,

$$Vy_{n+1} = Rx_n + x_d. \tag{34}$$

Din relațiile (33) și (34) rezultă ecuația dreptei de concentrare:

$$y_{n+1} = \frac{R}{R+1} x_n + \frac{1}{R+1} x_d. \tag{35}$$

Dreapta de concentrare se poate trasa pe diagrama de echilibru a amestecului binar care se distilă, folosind două dintre următoarele trei proprietăți :

— ordonata la origine :

$$y_0 = x_d \frac{1}{R+1};$$

— panta :

$$\frac{R}{R+1};$$

— intersecția cu diagonala în punctul de abscisă xd.

Ecuația dreptei de epuizare. Pentru o vaporizare molară constantă în coloană, ecuația bilanțului de materiale pentru talerul inferior al coloanei și, deci, pentru secțiunea de epuizare a coloanei, este :

$$R' = V + W \tag{36}$$

sau, pentru componentul volatil :

$$R'x_{n'} = Vy_{n'+1} + Wx_w. \tag{37}$$

Pentru talerul de alimentare al coloanei se poate scrie următoarea ecuație de bilanț de materiale :

$$R' = F + R \tag{38}$$

iar pentru întreaga coloană,

$$F = W + D \tag{39}$$

pentru $D = 1$

$$F = W + 1 \tag{40}$$

sau, pentru componentul volatil,

$$Fx_f = Wx_w + Dx_d. \tag{41}$$

Inlocuind, în relația (37), valoarea lui V din relația (36), valoarea lui R' din relația (38) și valoarea lui W din relația (40), rezultă :

$$(F + R)\, x_{n'} = (R + 1)\, y_{n'+1} + (F - 1)\, x_w.$$

Rezolvând această ecuație în raport cu $x_{n'}$, rezultă :

$$x_{n'} = \frac{R+1}{F+R}\, y_{n'+1} + \frac{F-1}{F+R}\, x_w, \tag{42}$$

care reprezintă dreapta de operație din regiunea de epuizare a coloanei (dreapta de epuizare), caracterizată prin :

— abscisa la origine

$$x_0 = \frac{F-1}{F+R}\, x_w;$$

— panta

$$\frac{F-1}{F+R}$$

— intersecția cu diagonala diagramei în punctul de abscisă x_w ;
— intersecția cu dreapta de concentrare în punctul de abscisă x_f.

Scanned with OKEN Scanner

Folosind curba de echilibru și ecuația dreptei de concentrare, se poate determina concentrația lichidului și a vaporilor pe fiecare taler (teoretic) al coloanei în secțiunea de concentrare; deasemenea, folosind curba de echilibru și ecuația dreptei de epuizare se poate determina concentrația lichidului și a vaporilor pe fiecare taler (teoretic) al coloanei în secțiunea de epuizare (fig. 39). Din acestea se determină ușor numărul total de talere în condițiile de distilare, dacă se dau: compoziția x_f a amestecului inițial, compoziția x_w a reziduului din coloană, compoziția x_d a distilatului, curba de echilibru, raportul de reflux R și cantitatea de amestec inițial, când $D=1$.

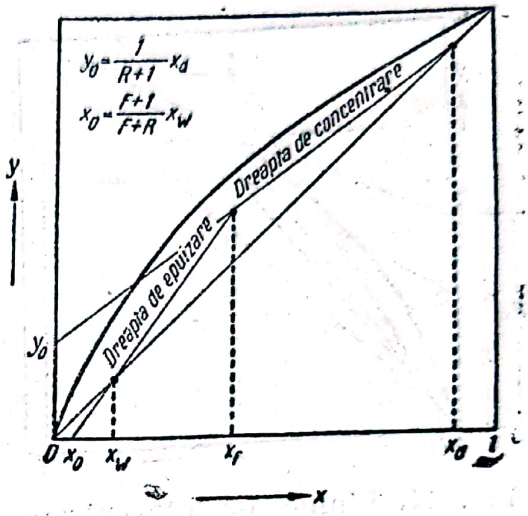


Fig. 39. Trasarea dreptei de concentrare și de epuizare pe diagrama de echilibru.

Determinarea numărului de talere teoretice (fig. 40) se face în modul următor:

— se trasează, la o scară destul de mare, diagrama de echilibru și diagonală;

— se fixează, pe axa absciselor, punctele cunoscute: x_d, x_f și x_w;

— se calculează ordonata la origine $= x_d/(R+1)$ și se trasează dreapta de concentrare;

— se calculează ordonata la origine $= x_w(F-1)/(F+R)$ și se trasează dreapta de epuizare;

— se fixează punctul y_1 pe curba de echilibru, ducând din punctul x_d de pe diagonală o orizontală până la intersecția cu curba de echilibru;

— ținând seamă de ecuația (35) și de faptul că echilibrul este atins pe fiecare taler, se duc orizontale și verticale între dreapta de concentrare și curba de echilibru, ca în fig. 40, până când se depășește x_f. Numărul orizontalelor astfel obținute reprezintă numărul de talere teoretice pentru secțiunea de concentrare; după depășirea lui x_f se continuă trasarea orizontalelor și a verticalelor, însă între dreapta de epuizare și curba de echilibru, până când se depășește x_w. Numărând orizontalele, se obține numărul de talere teoretice în secțiunea de epuizare.

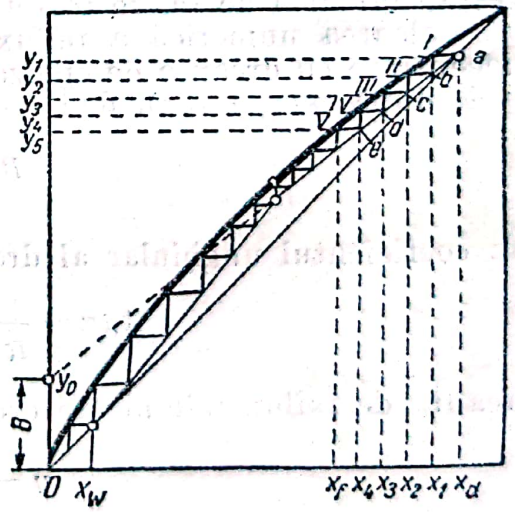


Fig. 40. Determinarea numărului de talere teoretice.

Refluxul. Din relația (35) se constată că panta dreptei de concentrare depinde numai de mărimea refluxului. Dreapta de epuizare, considerând F și x_w date, are panta determinată tot de mărimea refluxului.

S'a arătat că dreapta de concentrare intersectează diagonala în punctul de abscisă x_d și că ordonata la origine este

$$y_0 = \frac{1}{R+1}\,x_d = B,$$

Fiecărei valori a lui R îi corespunde o dreaptă de concentrare diferită. Pentru $R = 0$, $B = x_d$, dreapta de concentrare este orizontală. Pentru $R = \infty$, $B = 0$, dreapta de concentrare se confundă cu diagonala diagramei de echilibru. Pentru orice altă valoare a lui R cuprinsă între 0 și ∞, ordonata la origine a dreptei de concentrare este $x_d > B > 0$ (fig. 41).

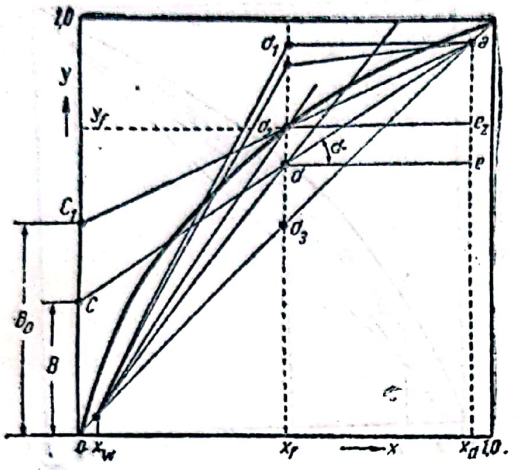


Fig. 41. Liniile de concentrare și de epuizare la diferite valori ale refluxului.

Eliminând pe y din relațiile (35) și (42) și ținând seamă de ecuațiile (40) și (41) se demonstrează că dreptele de operație (de concentrare și de epuizare) se intersectează pe verticala de abscisă x_f. Ordonata punctului de intersecție variază între $y = y_f$ și $y = x_f$. Rezultă, mai departe, că separarea amestecului se poate face numai când raportul de reflux R are o astfel de valoare, încât dreptele de operație să se intersecteze înăuntrul acestor limite (între curba de echilibru și diagonală).

Valoarea lui R pentru intersecția în x_f este $R = \infty$.

Valoarea lui R pentru intersecția în y_f (punctul d_2) este

$$R = \frac{x_d - y_f}{y_f - x_f}.$$

In cazul intersecției în x_f (punctul d_3), dreapta de concentrare și dreapta de epuizare se confundă, refluxul este maxim (reflux total) iar numărul de talere teoretice pentru separare, calculat grafic, este minim. In cazul intersecției în y_f, poziția dreptei de concentrare corespunde refluxului minim. In cazul acesta, numărul de talere teoretice pentru separare este infinit.

Valoarea numerică a refluxului minim, dată de intersecția dreptei de concentrare cu dreapta de epuizare pe curba de echilibru, deci în $y = y_f$, este dată, după relația (35), de :

$$R_{min} = \frac{x_d - y_f}{y_f - x_f} \tag{43}$$

sau coeficientul unghiular al dreptei de concentrare va fi

$$\operatorname{tg}\alpha = \frac{R}{R+1} = \frac{x_d - y_f}{x_d - x_f}. \tag{44}$$

Dreapta de reflux minim are ordonata la origine

$$y = \frac{x_d (y_f - x_f)}{x_d - x_f}. \tag{45}$$

Cantitatea reală de reflux întrebuințată în coloană determină numărul necesar de talere, consumul de abur pentru încălzire în blază și consumul de apă de răcire în condensator.

Cu cât numărul de talere este mai mare, cu atât costul coloanei de distilare, investiția inițială și deci valoarea amortizării și a întreținerii anuale sunt mai mari. Numărul de talere scade pe măsură ce raportul de reflux crește peste valoarea raportului de reflux minim și devine minim la reflux total, când tot distilatul revine ca reflux în coloană.

Scanned with OKEN Scanner

Consumul de abur este cu atât mai mic, cu cât cantitatea de reflux introdusă pe la partea superioară a coloanei este mai mică.

Consumul de apă de răcire este cu atât mai mic, cu cât cantitatea de vapori veniți din coloană pentru unitatea de produs este mai mică, deci cu cât refluxul este mai mic.

Urmărind elementele prețului de cost al operației de distilare se constată :

— amortizarea investiției și întreținerea instalației trec printr'un minim (la reflux minim coloana este foarte înaltă ; la reflux mare, coloana are secțiune mare) ;

— costul aburului de încălzire este cu atât mai mic, cu cât refluxul este mai mic,

— costul apei de răcire este cu atât mai mic, cu cât refluxul este mai mic.

— manopera rămâne relativ constantă.

Prin însumarea elementelor de mai sus se obține costul total al operației de rectificare în funcție de variația refluxului între refluxul minim și refluxul total. Costul minim al operației de distilare este calculat pentru o valoare a refluxului cuprinsă între refluxul minim și refluxul total (fig. 42). Acest reflux se numește *reflux optim* și se consideră ca un multiplu al refluxului minim, după relația :

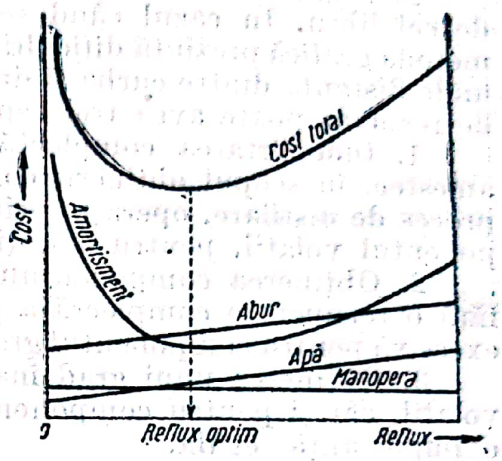


Fig. 42. Determinarea refluxului optim pe baza prețului minim de cost al operației de distilare.

$$R = m\, R_{min}. \tag{46}$$

Valoarea lui m variază după amestecul de distilat și, în multe cazuri, este cuprinsă între 1,5 și 3.

Pentru determinarea numărului de talere teoretice prin metoda grafică, în cazul refluxului optim, se procedează așa cum s'a arătat la determinarea numărului de talere teoretice în cazul general, determinând, în prealabil, valoarea refluxului optim.

După ce s'a trasat diagrama de echilibru și s'au fixat punctele x_d, x_f și x_w, se trasează linia de reflux minim și, din relația :

$$R_{min} = \frac{x_d}{y_0} - 1, \tag{47}$$

unde y_0 este ordonata la origine a dreptei de concentrare corespunzătoare refluxului minim, se determină valoarea refluxului minim.

Cunoscând pe R_{min} și valoarea lui m, din ecuația (46) se determină valoarea refluxului optim, R.

Din relația

$$y = \frac{x_d}{R + 1} \tag{48}$$

se deduce ordonata la origine a dreptei de concentrare pentru refluxul optim. Se determină apoi numărul de talere teoretice, după metoda indicată.

In deducerea formulelor principale s'a făcut o serie de ipoteze simplificatoare și, în primul rând, s'a considerat că, la trecerea vaporilor și a lichidului prin zona de contact de pe taler, se stabilește un echilibru teoretic, pentru care compoziția vaporilor corespunde exact compoziției lichidului, conform curbei de echilibru. In realitate însă echilibrul nu este atins și, deaceea, pentru

realizarea separării propuse este necesar un număr de talere mai mare, decât numărul de talere teoretice obținut din calculul arătat.

Practic, numărul necesar de talere se obține prin împărțirea numărului de talere teoretice la un randament a cărui valoare numerică, pentru diferite condiții de distilare și în funcție de realizarea constructivă a coloanei, variază între 0,3 și 0,8.

Metoda analitică, ca și alte metode existente, se bazează pe diagrama de echilibru. In cazul când se cere o separare înaintată între componenți, metoda grafică prezintă dificultăți și inexactități în regiunile extreme ale curbei, unde distanța dintre curba și dreapta de concentrare este prea mică. Problema de rezolvat poate avea trei aspecte :

1. Indepărtarea complectă a componentului mai ușor volatil dintr'un amestec, în scopul obținerii componentului mai greu în stare pură. In acest proces de distilare, operația principală este epuizarea produsului greu de componentul volatil, pentru a obține produsul greu în stare cât mai pură.

2. Obținerea componentului ușor volatil într'un grad mare de puritate, fără o recuperare complectă a produsului ușor, și fără să se ceară o puritate excesivă pentru componentul greu volatil. Operația principală este concentrarea.

3. Obținerea unui grad înalt de puritate, atât pentru componentul ușor volatil, cât și pentru componentul greu volatil : concentrarea și epuizarea au o importanță egală.

Metoda analitică se bazează pe aceleași elemente ca și metoda grafică. Când legea lui Raoult se aplică,

$$x_n = \frac{p - P_B}{P_A - P_B} \text{ și } y_n = \frac{P_A}{p} x_n.$$

Eliminând pe p din aceste ecuații și ținând seamă de volatilitatea relativă care, în limite restrânse de temperatură, cum este, deobicei, între vârful și fundul coloanei, este practic constantă, rezultă :

$$y = \frac{\alpha x}{1 + x(\alpha - 1)}. \tag{49}$$

Dacă din tabelele de presiuni de vapori se determină valoarea lui α ca valoare medie pentru câteva temperaturi, se poate calcula diagrama de echilibru.

Determinarea formulei de calcul a numărului de talere se face pentru cele trei cazuri enunțate mai sus :

Cazul I. Interesează porțiunea curbei de echilibru din secțiunea de epuizare a coloanei.

Curba de echilibru este dată de relația (49) :

$$y = \frac{\alpha x}{1 + x(\alpha - 1)},$$

iar dreapta de epuizare, de relația :

$$y = r_1 x. \tag{50}$$

Rezolvarea celor două ecuații, dela taler la taler, și însumarea lor, duce la formula :

$$\left(\frac{\alpha}{r_1}\right)^{n'} = \frac{\dfrac{\alpha - r_1}{x_w} - r_1(\alpha - 1)}{\dfrac{\alpha - r_1}{x_f} - r_1(\alpha - 1)}, \tag{51}$$

în care :

n' este numărul de talere necesare ;

r_1 — înclinația dreptei de epuizare.

Valoarea lui r_1 se deduce din relaţiile (35) şi (50):

$$r_1 = \frac{1}{R+1}\left(\frac{x_d}{x_f} + R\right). \tag{52}$$

Relaţia (51) se poate pune şi sub forma:

$$n' = \frac{\lg\left[\frac{\alpha - r_1}{x_w} - r_1(\alpha - 1)\right] - \lg\left[\frac{\alpha - r_1}{x_f} - r_1(\alpha - 1)\right]}{\lg x - \lg r_1}, \tag{53}$$

care dă numărul de talere teoretice din coloana de epuizare.

Refluxul minim, conform definiţiei, se obţine pentru $n' = \infty$, deci, pentru

$$\frac{\alpha - r_1}{x_f} - r_1(\alpha - 1) = 0 \tag{54}$$

sau

$$r_1 = \frac{\alpha}{1 + (\alpha - 1)x_f}. \tag{55}$$

Inlocuind pe r_1 în relaţia (52), rezultă:

$$R'_{min} = \frac{\frac{x_d}{x_f} - \frac{\alpha}{1 + (\alpha - 1)x_f}}{\frac{\alpha}{1 + (\alpha - 1)x_f} - 1}, \tag{56}$$

iar numărul minim de talere pentru $R = \infty$ şi $r_1 = 1$:

$$n'_{min} = \frac{\lg \frac{1 - x_w}{x_w} - \lg \frac{1 - x_f}{x_f}}{\lg \alpha}. \tag{57}$$

In calcule se introduce noţiunea de recuperare. Prin *grad de recuperare* se înţelege procentul de component volatil recuperat, faţă de componentul volati din amestecul iniţial.

Dacă din componentul volatil se recuperează $A\%$,

$$A = \frac{x_d}{x_f}\,\frac{x_f - x_w}{x_d - x_w}\,100, \tag{58}$$

de unde se deduce valoarea lui x_w, care interesează:

$$x_w = \frac{x_d x_f (100 - A)}{100\,x_d - A x_f x_w}. \tag{59}$$

Cazul II. Interesează porţiunea curbei de echilibru din secţiunea de concentrare a coloanei.

Prin demonstrație similară rezultă

$$\left(\frac{\alpha}{r}\right)^n = \frac{\dfrac{\alpha - r}{1 - x_d} - r(\alpha - 1)}{\dfrac{r(\alpha - r)}{1 - x_f} - r(\alpha - 1)} \tag{60}$$

sau

$$n = \frac{\lg\left[\dfrac{\alpha - r}{1 - x_d} - r(\alpha - 1)\right] - \lg\left[\dfrac{r(\alpha - r)}{1 - x_f} - r(\alpha - 1)\right]}{\lg \alpha - \lg r}. \tag{61}$$

Refluxul minim este :

$$R_{min} = \frac{1}{x_f(\alpha - 1)} \tag{62}$$

și numărul minim de talere :

$$n_{min} = \frac{\lg \dfrac{x_d}{1 - x_d} - \lg \dfrac{x_f}{1 - x_f}}{\lg \alpha} \tag{63}$$

iar

$$r = \frac{R + 1}{R}. \tag{64}$$

Cazul III este o combinare a cazurilor I și II. Numărul total de talere este

$$N = n + n'. \tag{65}$$

Refluxul minim este dat de relația (62), iar numărul minim de talere, de relația :

$$N_{min} = \frac{\lg \dfrac{x_d(1 - x_w)}{x_w(1 - x_d)}}{\lg \alpha}. \tag{66}$$

Utilitatea formulelor derivate pentru n și n' se dovedește în cazul când nu se poate utiliza o construcție grafică pe diagrama de echilibru, adică atunci când curba de echilibru și dreapta de concentrare, respectiv dreapta de epuizare, sunt prea apropiate între ele.

Diagrama i, x. Metodele precedente pentru studiul rectificării au folosit, între altele, și următoarele ipoteze simplificatoare :

1) căldura de amestec între componenții amestecului a fost considerată zero ;
2) căldurile molare de vaporizare au fost considerate egale.

Prin aceste ipoteze se evitau toate influențele proprietăților calorice ale componenților și ale amestecului. Cu ajutorul unei diagrame i, x (entalpie, concentrație) se evită aceste erori. In abscisă se notează (în fracție molară, procent molar sau procent gravimetric) concentrația x și y a componentului volatil în lichid, respectiv în vapori ; în ordonată se notează entalpia amestecului, dedusă din relațiile :

în lichid :

$$i' = xi'_A + (1 - x)\, i_B + q \tag{67}$$

în vapori:

$$i'' = yi''_A + (1 - y)\, i''_B \tag{68}$$

unde:

i' este entalpia lichidului pentru componenţi (cu indice) sau pentru amestec;

i'' — entalpia vaporilor pentru componenţi (cu indice) sau pentru amestec;

q — căldura de amestec a componenţilor.

Valorile i', i'' şi q sunt date în aceleaşi unităţi. Ecuaţia (67) corespunde curbei lichidului sau curbei de fierbere, iar ecuaţia (68) corespunde curbei vaporilor sau curbei de condensare.

Un bilanţ total de materiale pentru o porţiune (între secţiunile $a - a$ şi $b - b$) dintr'o coloană de rectificare este:

$$L_a + V_b = L_b + V_a, \tag{69}$$

sau

$$V_a + L_a = V_b + L_b. \tag{70}$$

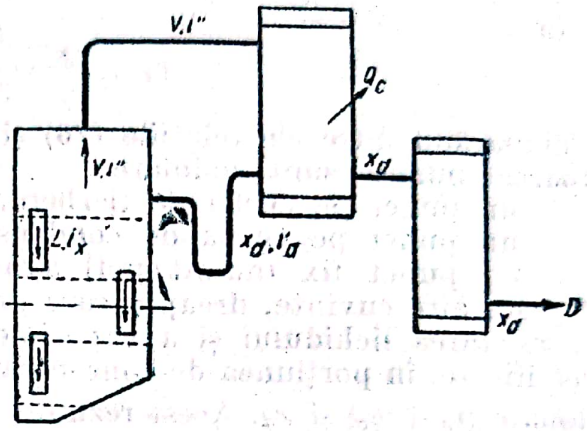


Fig. 43. Coloană de concentrare.

Un bilanţ total de materiale pentru o porţiune oarecare din coloană, incluzând şi condensatorul, (fig. 43) este:

$$V - L = D. \tag{71}$$

Bilanţul pentru componentul volatil este:

$$Vy - Lx = Dx_d = \text{const}, \tag{72}$$

iar bilanţul termic:

$$Vi'' - Li' = Di'_d + Q_c = \text{const}, \tag{73}$$

unde Q_c este căldura de condensare luată de apa de răcire în condensator.

Din relaţiile (71) şi (72) rezultă valoarea lui L

$$L = D\,\frac{x_d - y}{y - x}, \tag{74}$$

care se înlocueşte în relaţia (73):

$$D\left(\frac{x_d - y}{y - x} + 1\right) i'' - D\,\frac{x_d - y}{y - x}\, i' = Di'_d + Q_c \tag{75}$$

Notând $Q_c/D = q_c$ (căldura de condensare pe unitatea de distilat), se obţine:

$$i'' + \frac{x_d - y}{y - x}\,(i'' - i') = i'_d + q_c \tag{76}$$

Ecuaţia (76) reprezintă relaţia care trebue să existe în coloană între starea vaporilor şi starea lichidului.

Ecuația unei drepte care trece prin două puncte de coordonate x_1, y_1 și x_2, y_2 este :

$$y - y_1 = \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1}(x - x_1).$$

Punând condiția ca această dreaptă să treacă și prin punctul de coordonate x_3, y_3, rezultă ecuația caracteristică între coordonatele a trei puncte coliniare :

$$y_3 - y_1 = \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1}(x_3 - x_1)$$

sau

$$y_1 + \frac{x_3 - x_1}{x_2 - x_1}(y_2 - y_1) = y_3. \qquad (77)$$

Comparând între ele relațiile (76) și (77), rezultă că în diagrama i, x următoarele puncte sunt coliniare :

un punct pe curba de fierbere, având coordonatele i și x ;
un punct pe curba de condensare, având coordonatele i'' și y ;
un punct fix (numit pol) având coordonatele $(i'_d + q_c)$ și x_d.

Cu alte cuvinte, dreapta care unește punctele ce reprezintă, în diagrama i, x, starea lichidului și a vaporilor de pe un taler oarecare al coloanei de rectificare, în porțiunea de concentrare trece printr'un punct fix (pol) de coordonate $(i'_d + q_c)$ și x_d. Acest rezultat este valabil și pentru condensator, unde dreapta este verticala din x_d trecând prin pol (fig. 44). Dacă în condensator se condensează numai refluxul, iar distilatul rămâne sub formă de vapori, urmând să fie condensat în alt condensator, starea vaporilor și a refluxului este reprezentată prin punctele V_d și L_d, pe curba vaporilor, respectiv a lichidului, Dacă întreaga cantitate de vapori venită din coloană în condensator este condensată, punctul reprezentativ este L_d, pe curba lichidului. Pentru un punct oarecare al coloanei, dreapta trece prin punctele P (pol), V (pe curba de condensare) și L (pe curba de fierbere). Dreptele PVL se numesc drepte secționale. Observând regulile grafice obișnuite de amestec, rezultă :

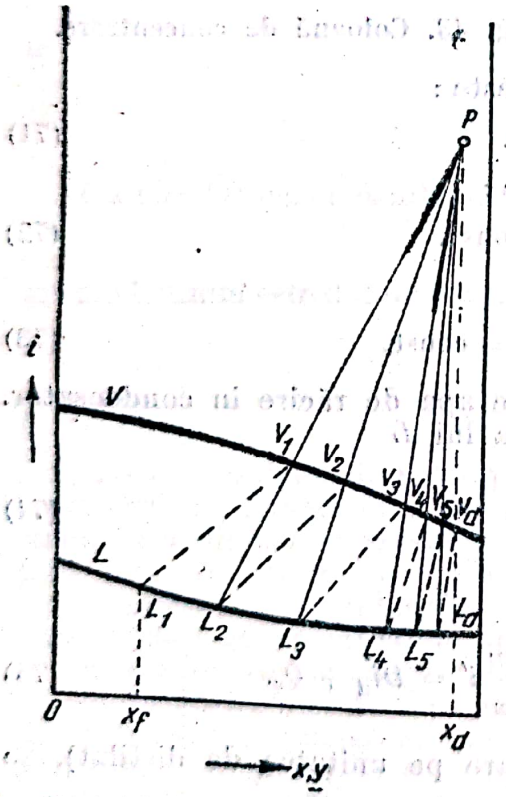


Fig. 44. Diagrama i,x pentru secțiunea de concentrare și determinarea numărului de talere teoretice.

— punctul reprezentativ al amestecului se găsește pe dreapta care unește punctele reprezentative ale componenților ;

— distanța $\overline{LV}$ este proporțională cu cantitatea de distilat D ; distanța $\overline{VP}$ este proporțională cu cantitatea de lichid (reflux), iar distanța $\overline{LP}$ este proporțională cu cantitatea de vapori.

Construcția isotermelor în diagrama i, x se face ca în fig. 45 folosind diagrama de fierbere a amestecului.

Determinarea numărului de talere teoretice se face pe baza presupunerii că pe fiecare taler lichidul este în echilibru cu vaporii care se degajă : vaporii

V_n sunt în echilibru cu lichidul L_n de pe același taler. Pe diagrama i, x acest echilibru poate fi indicat prin isoterme între curba de condensare și curba de fierbere. Isotermele se pot construi după diagrama de fierbere ca în fig. 45.

Pornind dela vârful coloanei, refluxul $R = L$ are compoziția x_d egală cu y_1 a vaporilor care pleacă de pe talerul *1*. Punctul reprezentativ al acestor vapori pe diagrama i, x, este V_1. Punctul reprezentativ al lichidului L_1, care pleacă de pe talerul *1* (în echilibru cu vaporii V_1) se găsește la intersecția isotermei t_1, care trece prin punctul V_1, cu curba de fierbere.

Între talerele *1* și *2*, starea lichidului și a vaporilor este dată de puncte pe o dreaptă secțională care trece prin polul P și prin punctul L_1 găsit anterior. Se găsește astfel punctul V_2 pe curba de condensare. Se continuă în același mod până se depășește punctul de abscisă x_f corespunzător conținutului amestecului de alimentare în component ușor volatil. Numărul talerelor este dat de numărul liniilor secționale, minus linia secțională verticală care reprezintă condensatorul. Alimentarea se face pe talerul care a depășit abscisa x_f. Operația determinării numărului de talere teoretice se poate face și plecând dela x_f spre x_d. (v. fig. 44).

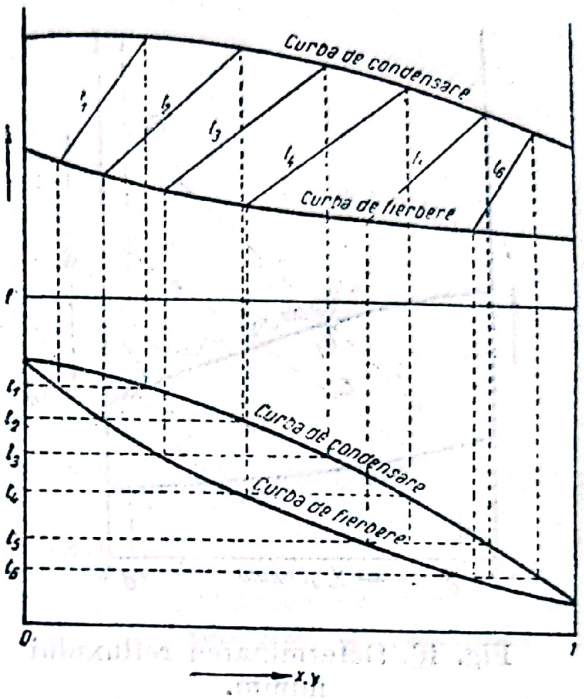


Fig. 45. Construirea isotermelor în diagrama i, x.

Determinarea refluxului minim (fig. 46) se face ținând seamă de mărimea căldurii de condensare pe unitatea de distilat q_c sau, grafic, ținând seamă de înălțimea polului P. Acesta se poate deplasa între poziția i''_d și ∞. De fapt, poziția inferioară a polului este limitată de poziția isotermei în punctul corespunzător alimentării. Considerând metoda de construcție grafică în diagrama i,x pentru determinarea numărului de talere teoretice, se constată că numărul talerelor este cu atât mai mic, cu cât diferența între panta liniilor secționale și a isotermelor este mai mare. Numărul talerelor se mărește, când diferența între înclinarea dreptelor secționale și a isotermelor scade, și devine infinit, când pantele coincid. Pe baza definiției că refluxul minim corespunde refluxului pentru care este necesar un număr infinit de talere pentru separarea constituenților, se găsește poziția refluxului minim prin prelungirea isotermei care intersectează linia de fierbere în x_f și taie verticala din x_d în polul de reflux minim P_m.

O altă condiție, care rezultă tot din considerațiile de mai sus, este ca toate isotermele între x_f și x_d să taie verticala în x_d sub punctul P_m. Dacă această condiție nu este îndeplinită, polul corespunzător refluxului minim este punctul cel mai înalt în care prelungirea isotermelor dintre x_f și x_d taie verticala în x_d (v. fig. 47).

Cunoscând înălțimea polului P_m, se determină valoarea lui q_c și, din aceasta, valoarea refluxului minim, funcție de căldura de condensare cunoscută a distilatului D.

Când se lucrează cu reflux total (raport de reflux infinit) $D = 0$ și $q_c = \infty$, polul P este la infinit, liniile secționale sunt verticale și numărul de talere între x_d și x_f este minim.

Pentru secțiunea de epuizare din coloană unde lichidul este epuizat în component volatil, problema se tratează în mod analog în diagrama i, x. Și aici se poate scrie un bilanț de materiale analog cu cel din relația (70):

$$L_a - V_a = L_b - V_b = L - V. \tag{78}$$

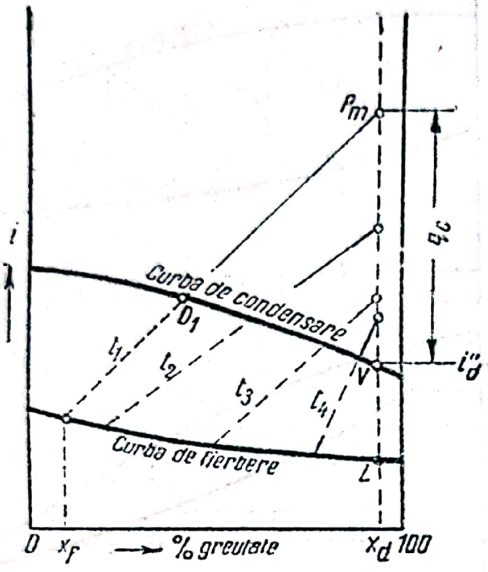


Fig. 46. Determinarea refluxului minim.

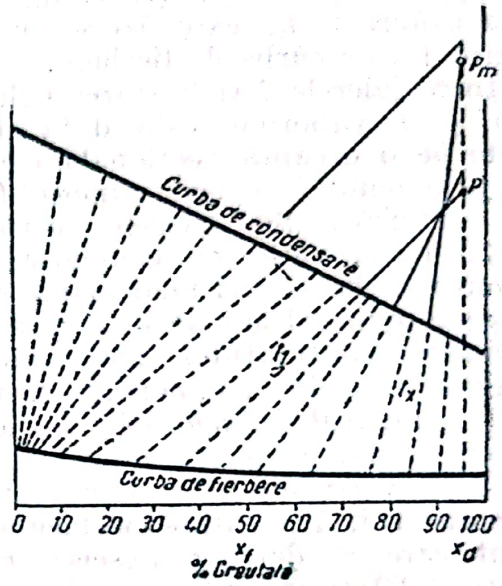


Fig. 47. Determinarea refluxului minim.

Intre o secțiune oarecare a coloanei și blaza din care se evacuează continuu cantitatea de produs greu W, bilanțul de materiale va fi:

$$L - V = W$$

sau

$$L = W + V. \tag{79}$$

Bilanțul parțial pentru componentul volatil este:

$$Lx = Wx_w + Vy. \tag{80}$$

Bilanțul termic pentru această porțiune este:

$$Li' = Wi'_w + Vi'' - Q_w. \tag{81}$$

Eliminând pe L și V din relațiile (79), (80) și (81) [așa cum s'a procedat la relațiile (71), (72) și (73)], rezultă:

$$i'' + \frac{y - x_w}{y - x}(i'' - i') = i_w - q_w \tag{82}$$

unde $q_w = Q_w/W$ este căldura de încălzire, adică este căldura introdusă în blază pentru fierberea lichidului, și raportată la 1 mol sau la 1 kg produs greu evacuat la baza coloanei.

Relația (82) este condiția de coliniaritate a punctelor:
un punct pe curba de condensare, având coordonatele i'' și y;
un punct pe curba de fierbere, având coordonatele i' și x;
un punct fix (pol), având coordonatele $(i'_w - q_w)$ și x_w.

Rezultă și aici un fascicol de drepte (linii secționale) care pleacă din polul de coordonate $(i'_w - q_w)$ și x_w și taie curba de condensare și de fierbere în puncte care, pentru fiecare dreaptă secțională, reprezintă starea lichidului și a vaporilor între două talere.

Pe baza ecuației (79) și a diagramei i, x rezultă și aici proporționalitatea între lungimile $\overline{P_wL}$, $\overline{VL}$ și $\overline{P_wV}$ și cantitățile de vapori, de produs greu și de lichid (fig. 48). Datorită amestecării prin fierbere, conținutul blazei poate fi considerat omogen, de compoziție x_w, și reprezentat de punctul W. Vaporii rezultați din blază sunt reprezentați de punctul V_w pe linia de condensare, la intersecția cu isoterma care trece prin W.

Următoarele relații reprezintă un bilanț de materiale pentru întreaga coloană (83), un bilanț pentru componentul volatil (84) și un bilanț termic (85):

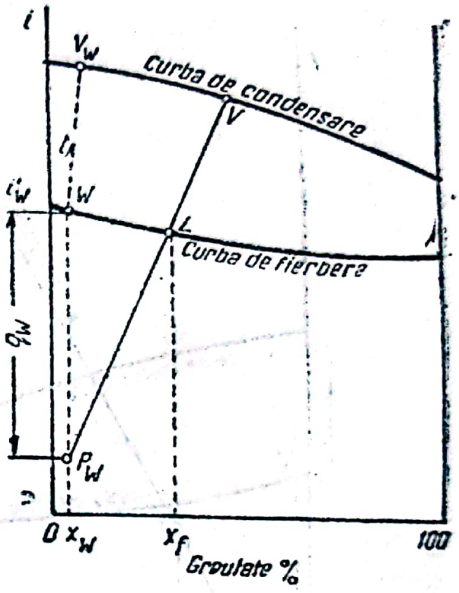


Fig. 48. Diagrama i, x în porțiunea de epuizare a coloanei de fracționare.

$$F = D + W \tag{83}$$

$$Fx_f = Dx_d + Wx_w \tag{84}$$

$$Fi'_f + Q_w = Di'_d + Wi'_w + Q_c. \tag{85}$$

Prin eliminarea lui F și W din aceste relații se obține:

$$i'_f + \frac{x_d - x_f}{x_w - x_f}\left[(i'_w - q_w) - i'_f\right] = i'_d + q_c. \tag{86}$$

Relația (86) reprezintă o dreaptă care trece prin trei puncte coliniare:

polul P_w de coordonate x_w și $i'_w - q_w$;

polul P de coordonate x_d și $i'_d + q_c$;

punctul F de coordonate x_f și i'_f.

Distanțele $\overline{P_wF}$, $\overline{PF}$ și $\overline{PP_w}$ sunt, respectiv, proporționale cu cantitățile de distilat D, de produs greu W și de amestec inițial de rectificat F. Dreapta PP_w se numește *linie principală*.

În cazul reprezentat în fig. 49, amestecul de alimentare F se găsește la o temperatură inferioară temperaturii de fierbere, pentrucă punctul reprezentativ se găsește sub curba de fierbere. Linia principală reprezintă și un bilanț termic total al coloanei. Cunoscând, de exemplu, starea amestecului de alimentare (punctul F), concentrația distilatului (x_d) și căldura specifică de condensare (polul P), cum și concentrația produsului greu (x_w), sepoate obține, grafic, căldura specifică de fierbere și, deci, căldura pentru încălzirea blazei.

Numărul de talere în partea de epuizare a coloanei de distilare se determină în mod similar ca pentru partea de concentrare.

Starea lichidului în blază este reprezentată prin punctul W (fig. 50) pe linia de fierbere, la intersecția cu verticala din x_w. Starea vaporilor care ies din blază este reprezentată prin punctul V_w, la intersecția isotermei din W cu curba de condensare.

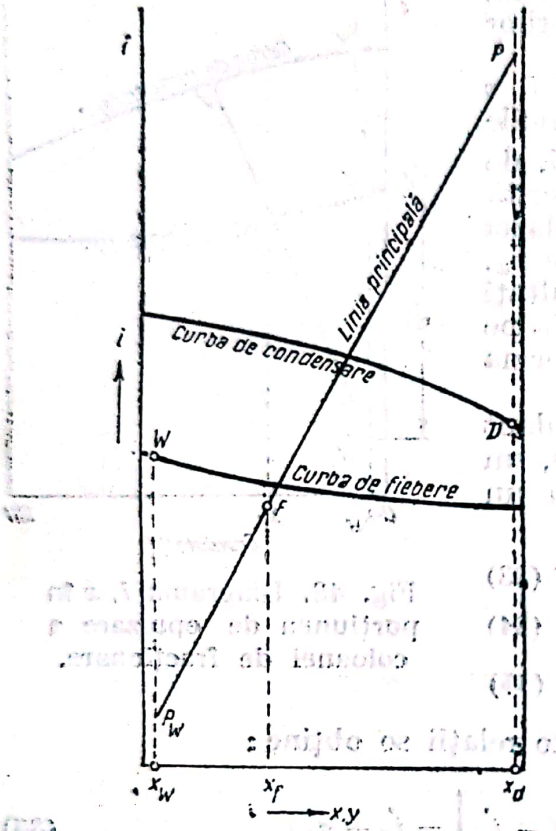


Fig. 49. Diagrama i, x pentru întreaga coloană.

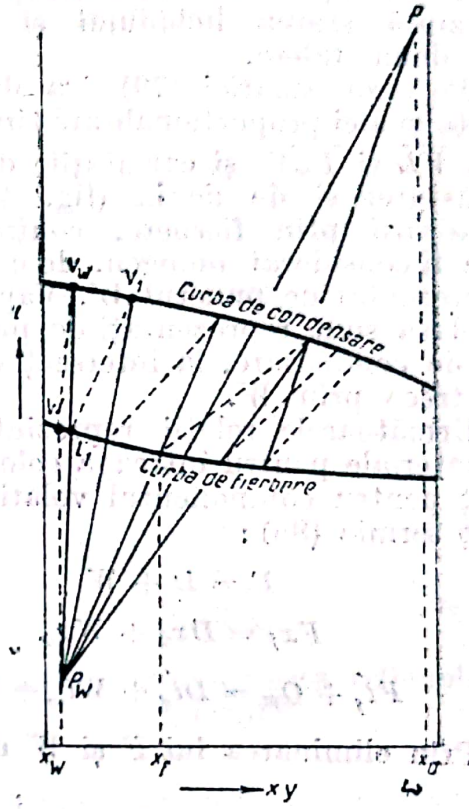


Fig. 50. Determinarea numărului de talere în regiunea de epuizare a coloanei de rectificare.

Trasând dreaptă secțională între V_w și P_w, se deduce punctul L'_1 pe curba de fierbere, care reprezintă starea lichidului ce curge de pe talerul $1'$.

Operația se repetă și pentru celelalte talere, până la linia principală.

Procedeu simplificat pentru determinarea numărului de talere. P.D. Lebedev a propus un procedeu mai simplu pentru determinarea numărului de talere teoretice, cu ajutorul diagramei de fierbere.

Se fixează, pe diagrama de fierbere a amestecului binar respectiv, punctele x_w, x_f și x_d (v. fig. 51). Determinarea numărului de talere se începe prin construcția din punctul A (pe curba lichid cu abscisă x_d). Pentru o condensare totală pe acest taler ar trebui să se plece din punctul B (pentru a avea aceeași concentrație). Din B se duce orizontala BC. Aceasta este împărțită în două segmente, astfel încât raportul $BD/CD = (R + 1)/R$. Din punctul D se duce o nouă verticală până la curba de vapori și operația se continuă în mod similar.

Determinarea numărului de talere din diagrama de fierbere dă aceleași rezultate ca și în diagrama de echilibru. Operația este mai simplă nemai fiind nevoie de construcția liniilor de concentrație.

Randamentul talerelor teoretice. Valoarea randamentului fiecărui taler și, deci, al întregii coloane, depinde de mulți factori, dintre care cei mai importanți sunt :

— mărimea suprafeței de contact între faze ;
— viteza de trecere a vaporilor și a lichidului prin coloană ;
— distanța dintre talere ;
— înălțimea stratului de lichid prin care trec vaporii ;
— presiunea în coloană ;
— proprietățile fizico-chimice ale lichidului care se distilă.

Randamentul global sau eficiența globală a unui taler este determinat de relația :

$$E_r = \frac{\text{număr de talere teoretice}}{\text{număr de talere reale}}$$

și variază dela 0,3 la 0,8.

Eficiența mai este definită și ca raportul dintre îmbogățirea reală a vaporilor sau a lichidului între două talere și îmbogățirea teoretică :

$$E_V = \frac{y_{n+1} - y_n}{y^*_{n+1} - y_n} \qquad (87)$$

sau

$$E_L = \frac{x_{n+1} - x_n}{x_{n+1} - x^*_n} \qquad (88)$$

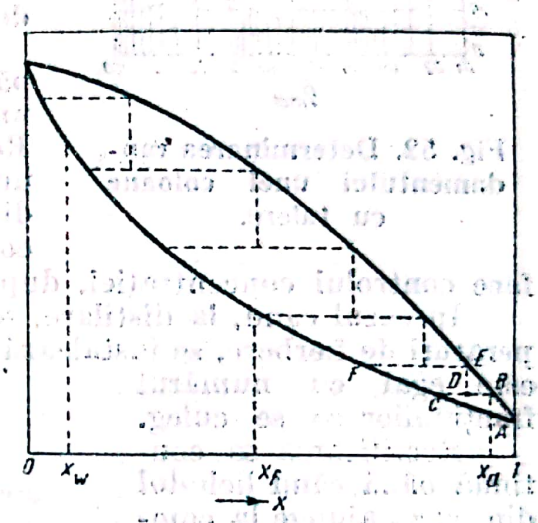


Fig. 51. Determinarea numărului de talere teoretic în diagrama de fierbere.

unde :

x_n, y_{n+1} este concentrația lichidului și a vaporilor care părăsesc talerul ;
x^*_n, y^*_{n+1} — concentrația teoretică a lichidului și a vaporilor care părăsesc talerul ;
x_{n+1}, y_n — concentrația lichidului, respectiv a vaporilor, veniți de pe talerul imediat inferior sau superior.

Schimbul de substanță între vapori și lichid pe taler este un fenomen de difuziune. S'a constatat că relația (87) se aplică în cazul când stratul staționar de vapori este determinant, și relația (88), când stratul de lichid este determinant. Randamentul unui taler variază în lungul coloanei.

Pentru determinarea aproximativă a randamentului unei coloane de rectificare cu talere, care lucrează în condiții optime atât pentru vapori, cât și pentru lichid, K a s a t c h i n propune să se folosească graficul din fig. 52. Pe grafic s'au luat, pe axa ordonatelor, valorile randamentului coloanei, în procente, iar pe axa absciselor, viscozitatea molară a lichidului de alimentare, în centistockes, la temperatura medie a acestuia.

Valorile viscozităților molare ale componenților amestecului se obțin prin înmulțirea fracțiilor molare ale acestor componenți în amestec cu viscozitatea componenților puri. Viscozitatea molară totală a lichidului de

alimentare se obține prin însumarea viscozităților molare ale componenților care-l formează:

$$\mu_{mol\ medie} = \Sigma\, \mu_{mol\ i} = \Sigma\, x_i\, \mu_i. \qquad (89)$$

e) **Rectificarea discontinuă.** Schema unei instalații de rectificare discontinuă este reprezentată în fig. 53. In blaza *1* se încarcă o cantitate determinată de amestec, care, cu ajutorul aburului indirect ce se condensează în interiorul serpentinei de încălzire, se încălzește la temperatura de fierbere. In interiorul coloanei, operația este identică cu cea din regiunea de concentrare din coloanele de distilare cu acțiune continuă.

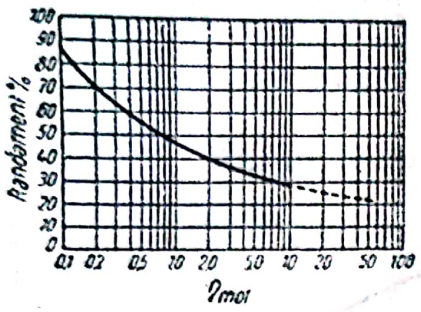


Fig. 52. Determinarea randamentului unei coloane cu talere.

Vaporii care se ridică de pe talerul superior părăsesc coloana și intră în condensator, de unde o parte se întoarce ca reflux în coloană. Restul condensatului este răcit în răcitor, de unde este trimis în colectorul de distilat prin dispozitivul de control. In dispozitivul de control, cu ajutorul areometrului, se poate face controlul concentrației, după densitate.

In cazul când, la distilare, se culeg mai multe fracțiuni cu diferite temperaturi de fierbere, se instalează câteva colectoare de distilat, al căror număr este egal cu numărul fracțiunilor ce se culeg.

Rectificarea se continuă până când lichidul din blază ajunge la compoziția dorită.

f) **Calculul coloanelor cu acțiune discontinuă.** Calculul se poate face prin metoda grafică, indicată la coloanele continue, adaptată la noua situație.

La rectificarea discontinuă, compoziția lichidului din blaza coloanei se schimbă continuu, micșorându-se concentrația în component volatil dela x_f la x_m. Din această cauză se schimbă și condițiile pe toată înălțimea coloanei.

Procesul de rectificare se poate conduce după două variante:

1) cantitatea de reflux este constantă și compoziția distilatului variază;

2) distilatul are compoziția constantă și refluxul variază.

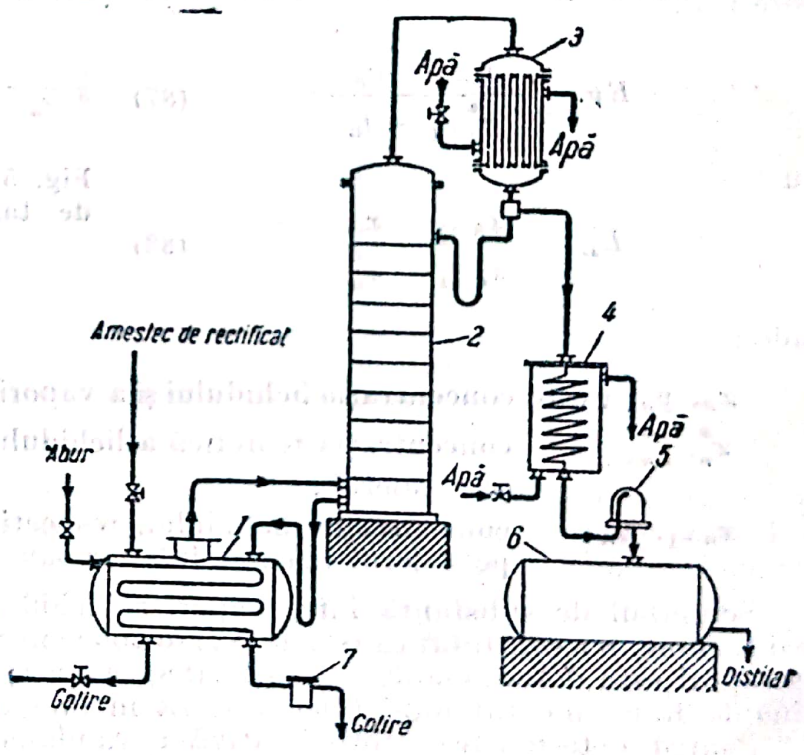


Fig. 53. Schema unei instalații de rectificare discontinuă:

1 — blază cu serpentină de încălzire; *2* — coloană de rectificare; *3* — condensator; *4* — răcitor; *5* — dispozitiv de control; *6* — colector de distilat; *7* — vas de condensat.

Rectificarea discontinuă cu compoziția constantă. In acest caz, rectificarea decurge în modul următor:

In momentul inițial, când compoziția lichidului în blază corespunde compoziției inițiale a lichidului de distilat x_f, refluxul minim, care corespunde unui număr infinit de talere, se determină ca și pentru coloana de rectificare continuă:

$$R_{min} = \frac{x_d - y_f}{y_f - x_f}, \qquad (90)$$

După distilarea unei cantități de lichid, concentrația componentului volatil scade în amestec până la o valoare oarecare x_1. La această concentrație a lichidului în blază, se poate obține un distilat de compoziție dată, numai când refluxul va fi mai mare:

$$R_1 = \frac{x_d - y_1}{y_1 - x_1}.$$

Astfel, pe măsură ce se desfășoară procesul de distilare, are loc o variație treptată a compoziției lichidului în blază, până la valoarea x_w; paralel cu aceasta, refluxul crește dela R_{min} la R_w, la sfârșitul distilării. Poziția dreptei de concentrare se determină, în orice moment al distilării, prin ordonatele y corespunzătoare valorii lui x și deci punctul de intersecție al dreptei de concentrare cu curba de echilibru (d_1 d_2 d_3) se deplasează continuu în decursul procesului (fig. 54).

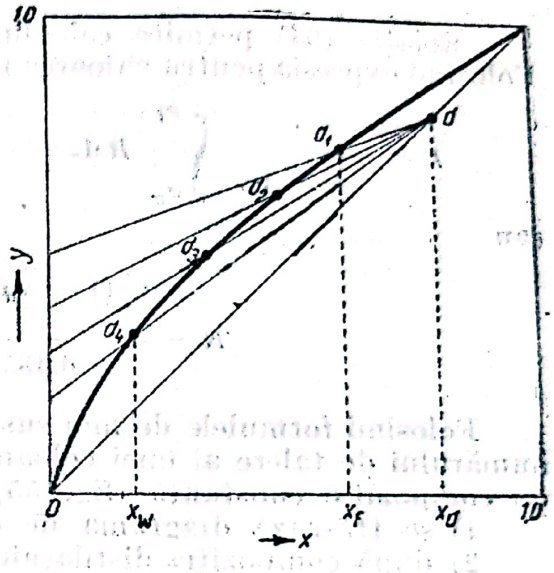


Fig. 54. Calculul proceselor de rectificare discontinuă.

Poziția liniei de operație se va determina, în orice moment al distilării, după relația:

$$R = \frac{x_d - y_0}{y_0 - x}, \qquad (91)$$

unde y_0 este ordonata punctului cu abscisa x care determină poziția liniei de operație pentru un reflux mai mare decât refluxul minim.

Deoarece relațiile (90) și (91) sunt analoage, se poate considera natura curbelor $y = f(x)$ și $y_0 = f(x)$ identică; deci ecuațiile lor sunt aceleași.

Pentru amestecuri ideale, relația între y și x se poate exprima prin:

$$y = \frac{\alpha x}{1 + (\alpha - 1)x} \qquad (92)$$

respectiv

$$y_0 = \frac{\alpha' x}{1 + (\alpha' - 1)x}, \qquad (93)$$

unde:

α este volatilitatea relativă;

α' — un coeficient care depinde de mărimile R și α; în toate cazurile $\alpha' < \alpha$.

Eliminând pe y_0 din relațiile (91) și (93), se obține următoarea expresie generală pentru refluxul de regim în orice moment:

$$R = \frac{x_d - [\alpha' - (\alpha' - 1)\, x_D]\, x}{x(\alpha' - 1) - (\alpha' - 1)x^2}. \qquad (94)$$

Relația (94) permite calculul refluxului mediu pentru întregul proces. Folosind expresia pentru valoarea medie a funcțiilor, se obține, din relația (93):

$$\overline{R} = \frac{1}{x_f - x_w} \int_{x_w}^{x_f} R\, dx = \frac{1}{x_f - x_w} \int_{x_w}^{x_f} \frac{x_d - [\alpha' - (\alpha' - 1)\, x_d]x}{x\,(\alpha' - 1) - x^2(\alpha' - 1)}\, dx$$

sau

$$\overline{R} = \frac{\alpha'\,(1 - x_d) \lg \dfrac{1 - x_f}{1 - x_w} + x_d \lg \dfrac{x_f}{x_w}}{0{,}435\,(\alpha' - 1)\,(x_f - x_w)}. \qquad (95)$$

Folosind formulele de mai sus se poate trasa următorul mers al calculului numărului de talere al unei coloane de distilare discontinuă, având un distilat de compoziție constantă (fig. 55):

1) se trasează diagrama de echilibru și diagonala;

2) după compoziția distilatului, se fixează punctul a pe diagonală, corespunzător lui x_d;

3) se ridică din x_f o verticală până la intersecția cu curba de echilibru, determinându-se punctul d pe curba de echilibru.

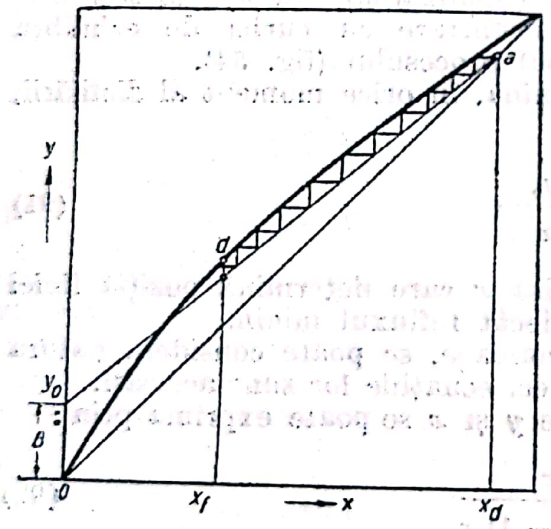


Fig. 55. Calculul grafic al numărului de talere al unei coloane cu acțiune discontinuă.

Din ecuația:

$$R_{min} = \frac{x_d - y_w}{y_w - x_w}$$

se deduce refluxul minim corespunzător momentului final al distilării și apoi refluxul real, ca și în cazul coloanelor cu distilare continuă;

4) se determină segmentul B, ca și la distilarea continuă, și se fixează mărimea pe ordonată, determinând punctul c;

5) se trasează dreapta de concentrare, unind pe c cu a;

6) se determină numărul de talere teoretice prin orizontale și verticale, dela punctul a spre c, până se depășește punctul d;

7) prin împărțirea numărului de talere teoretic la randament se obține numărul de talere reale.

Pentru determinarea refluxului mediu se calculează valoarea coeficientului α' din relația (93):

$$\alpha' = \frac{y_0\,(1 - x)}{x(1 - y_0)}.$$

Refluxul mediu se află, apoi, din relația (95).

Rectificarea discontinuă cu reflux constant. In acest caz, în cursul distilării, concentrația distilatului variază neîncetat. Conpoziția medie a distilatului, caracterizată prin volatilitatea și prin variația compoziției lichidului din blază, dela x_f la x_w, se poate calcula în modul următor :

Compoziția distilatului, în orice moment al distilării, se determină din relația :

$$x_d = (R_{min} + 1)\, y - R_{min}\, x. \tag{96}$$

Compoziția medie $\bar{x}_d$ a distilatului la variația compoziției lichidului din blază dela x_f la x_w se determină din expresia valorii medii a funcțiilor, cu ajutorul relației :

$$\bar{x}_d = \frac{1}{x_f - x_w} \int_{x_w}^{x_f} [(R+1)\, y - Rx]\, dx$$

care, după integrare, devine :

$$\bar{x}_d = \frac{(R+1)\alpha'}{(\alpha'-1)^2}\left[\alpha' - 1 - \frac{2{,}3}{x_f - x_w} \lg \frac{1 + (\alpha'-1)\, x_f}{1 + (\alpha'-1)x_w}\right] - \frac{R\,(x_f + x_w)}{2}. \tag{97}$$

Rezolvând ecuația în raport cu refluxul, se obține :

$$R = \frac{\bar{x}_d - A}{A - \dfrac{x_f + x_w}{2}}, \tag{98}$$

unde

$$A = \frac{\alpha'}{(\alpha'-1)^2}\left[\alpha' - 1 - \frac{2{,}3}{x_f - x_w} \lg \frac{1 + (\alpha'-1)x_f}{1 + (\alpha'-1)x_w}\right].$$

Relațiile (96), (97) și (98) permit determinarea numărului de talere teoretice al coloanelor cu funcționare discontinuă, care lucrează cu reflux constant, în modul următor :

1) se trasează diagrama de echilibru pentru amestecul respectiv ;

2) cu x_d și x_w cunoscuți, se determină punctul a pe diagonală, cu ordonata x_d ;

3) se determină punctul d pe curbă, prin ridicarea verticalei din x_f ;

4) din relația (98) se determină refluxul constant pentru întregul proces, presupunând, în prealabil, mărimea α' cunoscută ;

5) din relațiile :

$$y_0 = \frac{\alpha' x}{1 + (\alpha'-1)x}, \quad x = x_w$$

și

$$x_d = (R+1)\, y_0 - Rx.$$

se calculează ordonata y_0, și compoziția distilatului x_d, pentru momentul ales al distilării ;

6) cunoscând valorile y_0 și x_d, se trasează linia de concentrare reală ;

7) se determină, în mod obișnuit, numărul de talere teoretice și apoi, tot în mod obișnuit, se determină numărul de talere reale.

5. Bilanțuri termice

Notații (pe lângă cele precedente):

r_A, r_B este căldura de vaporizare a componentului A, respectiv B, în kcal/kg;
c_A, c_B — căldura specifică a componentului A, rspectiv B, în kcal/kg·grd;
c_m — căldura specifică medie a lichidului din blază în timpul distilării, în kcal/kg·grd;
t_i — temperatura inițială a amestecului, în °C;
t_f — temperatura de fierbere a amestecului inițial în blază sau în elementul inferior al coloanei, în °C;
t_1 — temperatura vaporilor care părăsesc coloana, în °C;
t_d — temperatura distilatului, în °C;
t_w — temperatura reziduului, în °C;
a_f, a_d, a_w — compoziția procentuală, în greutate, a amestecului inițial, respectiv distilat sau reziduu (component volatil);
A — cantitatea de abur consumată, în kg;
λ — căldura cedată de un kilogram de abur, în kcal/kg;
W_s — consumul de apă de răcire în condensator, în kg;
t_{2i}, t_{2f} — temperatura inițială, respectiv finală, a apei, în °C;
Q_p — pierderi de căldură, în kcal/kg.
k — coeficient total de transmitere a căldurii, în kcal/m²·h·grd;
τ — durata distilării, în h.

a) **Distilarea simplă.** Căldura dată în blază pentru ridicarea temperaturii la punctul de fierbere, este:

$$Q_{w1} = A_1\lambda = F\left(\frac{a_f}{100}c_A + \frac{100 - a_f}{100}c_B\right)(t_f - t_i). \qquad (99)$$

La evaporarea lichidului se consumă căldura de vaporizare

$$Q_{w2} = A_2\lambda = D\left[\frac{a_d}{100}r_A + \frac{100 - a_d}{100}r_B + c_m(t_1 - t_f)\right].$$

Consumul total de abur este:

$$A = A_1 + A_2 + A_p = \frac{Q_{w1} + Q_{w2} + Q_p}{\lambda} = \frac{Q_w}{\lambda}.$$

Suprafața de încălzire a blazei se determină, deobicei, pentru perioada de evaporare:

$$S = \frac{Q_w}{k\,\Delta t_m \tau}.$$

b) **Rectificarea discontinuă.** Calculul este similar cu cel dela distilarea simplă.

c) **Rectificarea continuă.** Amestecul inițial intră în coloană, încălzit în prealabil până la temperatura de fierbere. In acest caz, bilanțul termic este:

$$Q_1 + Q_2 + Q_3 = Q_4 + Q_5 + Q_6,$$

căldurile de mai sus reprezentând:

1) căldura introdusă în coloană cu amestecul inițial:

$$Q_1 = F \cdot c_{fif};$$

2) căldura introdusă în coloană cu aburul de încălzire:

$$Q_2 = A\lambda;$$

3) căldura introdusă în coloană cu refluxul:

$$Q_3 = R\,D\,c_d\,t_d;$$

4) căldura eliminată cu reziduul la baza coloanei:

$$Q_4 = W\,c_w\,t_w;$$

5) căldura antrenată de vaporii care se ridică de pe ultimul taler și trec în condensator:

$$Q_5 = D\,(R+1)\,(r_d + c_d\,t_1);$$

6) pierderi de căldură în mediul ambiant $= Q_6$.

Consumul de căldură se determină din egalitatea:

$$Q_2 = Q_4 + Q_5 + Q_6 - Q_1 - Q_3,$$

iar consumul de abur de încălzire, din relația:

$$A = \frac{Q_4 + Q_5 + Q_6 - Q_1 - Q_3}{\lambda}.$$

AMESTECURI TERNARE

Pentru reprezentarea relației între compoziția vaporilor și a lichidului într'un amestec ternar se folosește sistemul de coordonate spațiale. Pe laturile unui triunghi echilateral se ia conținutul celor trei componenți ai amestecului (fig. 56). (Proprietățile graficului ternar sunt expuse în secțiunea „Bilanțul materialelor").

După presiunea de vapori a componenților puri, care formează amestecul ternar, se determină curbele compoziției lichidului și a vaporilor pentru cele trei amestecuri binare, posibile între componenții amestecului ternar. Aceste curbe se pot reprezenta pe fețele unei prisme, care are ca bază triunghiul echilateral. In fig. 56, liniile punctate reprezintă compoziția vaporilor, iar liniile continue, compoziția lichidului. Pe suprafețele laterale ale prismei se determină deci compoziția vaporilor a trei amestecuri binare, corespunzător oricărei compoziții a lichidului. Planele orizontale ale prismei reprezintă plane de temperatură constantă. Intersecția curbelor de vapori, respectiv de lichid, cu planul corespunzător indică compoziția vaporilor, respectiv a lichidului la acea temperatură (și la presiunea constantă). Isotermele astfel obținute sunt proiectate pentru toate temperaturile cuprinse între temperatura de fierbere a componentului mai volatil și temperatura de fierbere a componentului mai puțin volatil (în fig. 57, pentru amestecul ternar benzen, toluen, xilen). Liniile punctate reprezintă vaporii; liniile pline, lichidul. Pentru o compoziție dată a lichidului, compoziția vaporilor care sunt în echilibru cu acest lichid se găsește în modul următor:

Dacă unei compoziții date a lichidului îi corespunde punctul I pe isoterma t (fig. 58), compoziția vaporilor se va găsi tot pe isoterma t, cu ajutorul

punctului V care împarte isoterma de vapori în același raport în care împarte punctul I isoterma de lichid. Astfel, punctul V de pe isoterma de vapori poate fi găsit din proporția :

$$\frac{\overline{IF}}{\overline{DF}} = \frac{\overline{VE}}{\overline{NE}}.$$

Punctul V poate fi obținut grafic din următoarea construcție. Din punctul E se duce o paralelă la FD pe care se găsește punctul I și apoi, prin punctul H (care se găsește la intersecția dreptei dintre I și vârful care reprezintă componentul cel mai volatil, A), ducându-se o dreaptă paralelă cu DN, se obține, la intersecția cu dreapta EN, punctul V.

Pentru amestecurile ideale, compoziția vaporilor se poate calcula analitic.

Presiunile parțiale ale componenților se găsesc din formulele :

$$p_A = x_A P_A; \quad p_B = x_B P_B; \quad p_C = x_C P_C,$$

iar compoziția vaporilor, din relațiile :

$$y_A = \frac{x_A P_A}{p} = \frac{x_A P_A}{x_A P_A + x_B P_B + x_C P_C} \quad (99)$$

$$y_B = \frac{x_B P_B}{p} = \frac{x_B P_B}{x_A P_A + x_B P_B + x_C P_C} \quad (100)$$

$$y_C = \frac{x_C P_C}{p} = \frac{x_C P_C}{x_A P_A + x_B P_B + x_C P_C}. \quad (101)$$

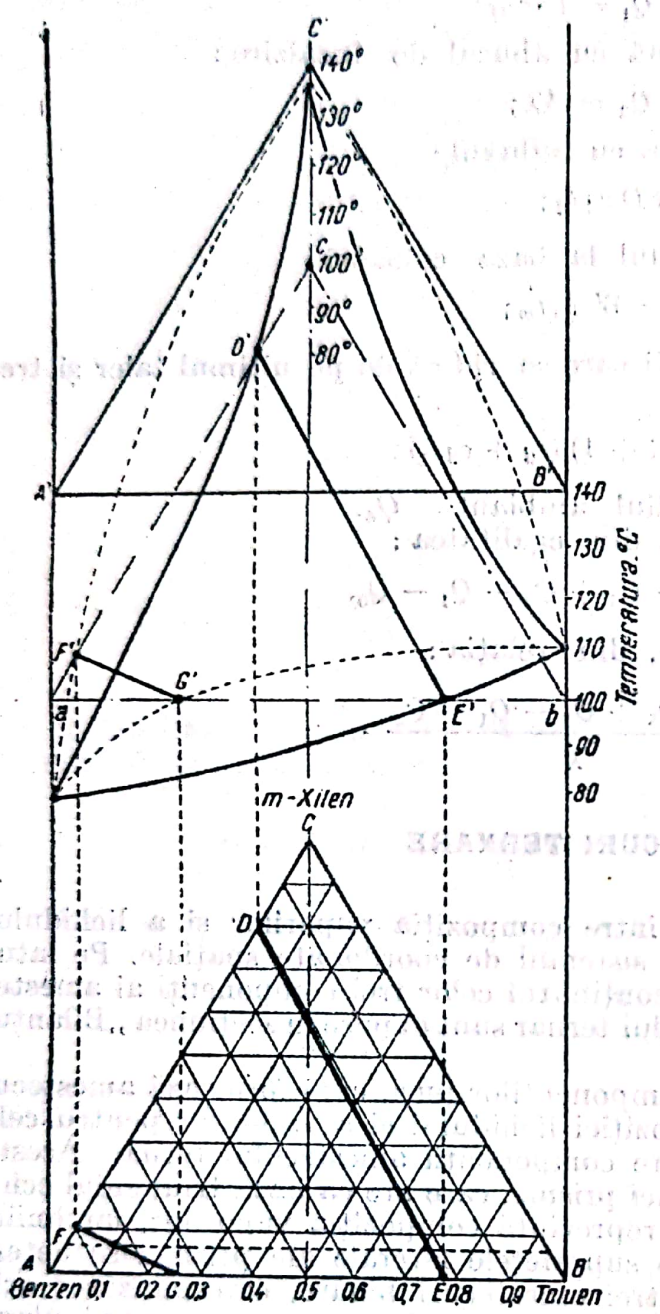


Fig. 56. Relația între compoziția lichidului și a vaporilor într'un amestec ternar (benzen-toluen-xilen).

Distilarea discontinuă a unui amestec ternar

Pentru orice secțiune a coloanei se pot scrie următoarele bilanțuri de materiale (s'a considerat $D = 1$) :

$$V = R + 1; \qquad Vy_A = Rx_A + x_{AD};$$

$$Vy_B = Rx_B + x_{BD}; \qquad Vy_C = Rx_C + x_{CD}.$$

Ecuațiile celor trei drepte de concentrare care reprezintă relația între concentrația lichidului și a vaporilor între două talere ale coloanei, sunt:

$$x_A = \frac{R}{R+1} y_A + \frac{1}{R+1} x_{AD}$$

$$x_B = \frac{R}{R+1} y_B + \frac{1}{R+1} x_{BD} \qquad (102)$$

$$x_C = \frac{R}{R+1} y_C + \frac{1}{R+1} x_{CD}$$

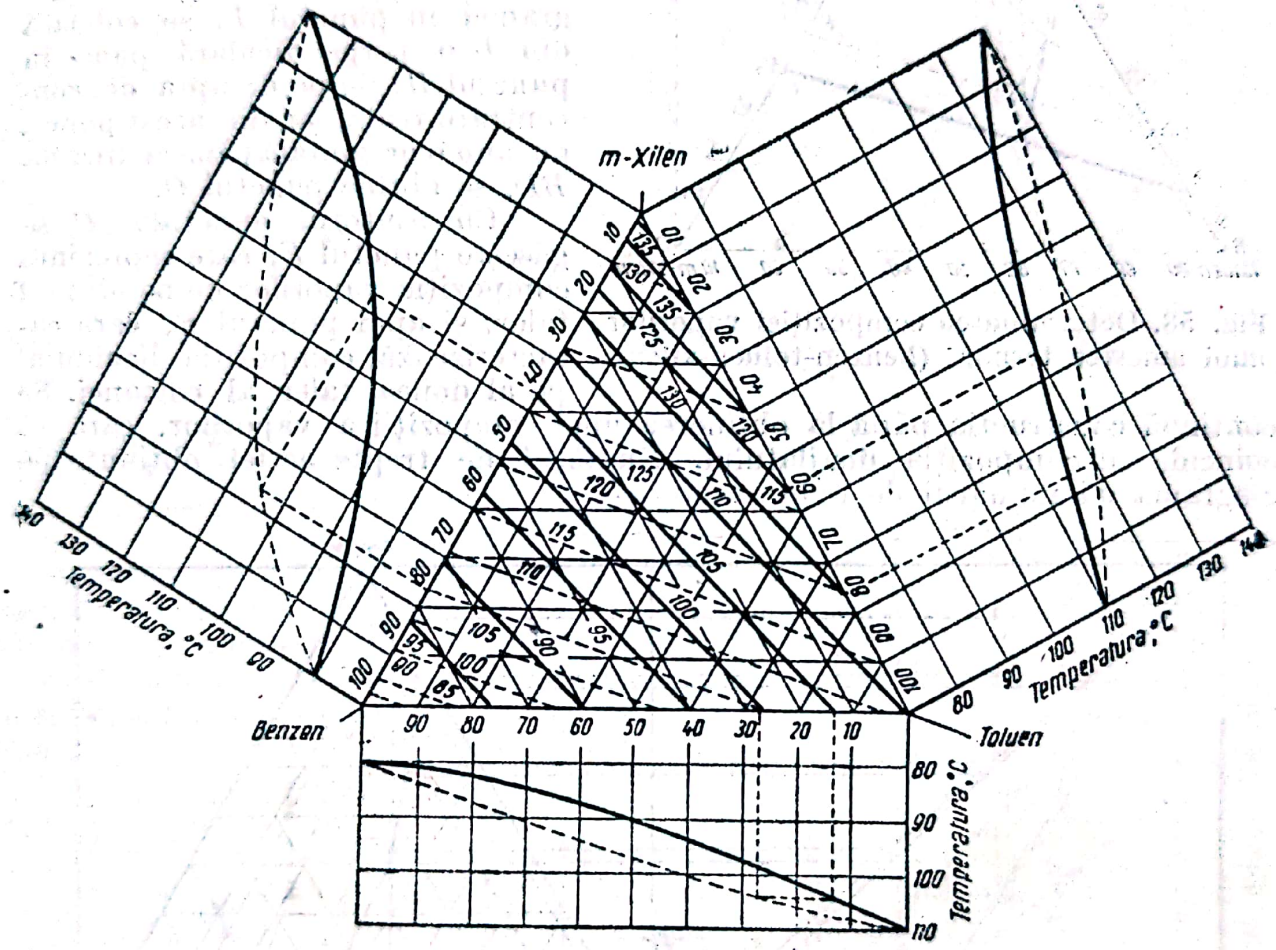


Fig. 57. Isotermele lichidului și vaporilor în amestecul ternar (benzen-toluen-xilen).

În diagramele (x_A, y_A), (x_B, y_B) și (x_C, y_C), fiecare dintre ecuațiile de mai sus reprezintă o dreaptă.

Calculul grafic al numărului de talere se face cu ajutorul graficului ternar (fig. 59) în care se construesc isotermele lichidului și ale vaporilor între punctele de fierbere ale componenților puri din amestec, la presiunea dată de distilare. În partea stângă a triunghiului se construește un sistem de coordonate rectangulare cu abscise și ordonate egale cu baza, respectiv înălțimea triunghiului. Pe axa absciselor se ia compoziția vaporilor în component volatil, iar pe axa ordonatelor, compoziția lichidului. Se duce diagonala diagramei și linia de concentrare. Aceasta din urmă trece punctul a și taie pe axa absciselor un segment B_1 egal cu $xd/(R+1)$.

Se ia în triunghi punctul D, corespunzător distilatului, și punctul W, corespunzător lichidului din blaza coloanei. Cu ajutorul punctului W se găsește punctul B, caracteristic vaporilor din blaza coloanei. Refluxul care se scurge în blază de pe talerul inferior are o compoziție reprezentată printr'un punct pe dreapta BD. Acest punct se găsește ducând o orizontală din B, până la intersecția ei cu diagonala diagramei în punctul L, se coboară din L o perpendiculară până în punctul H, de pe dreapta de concentrare reală, iar din acest punct, ducând o orizontală până la dreapta BD, se obține punctul C.

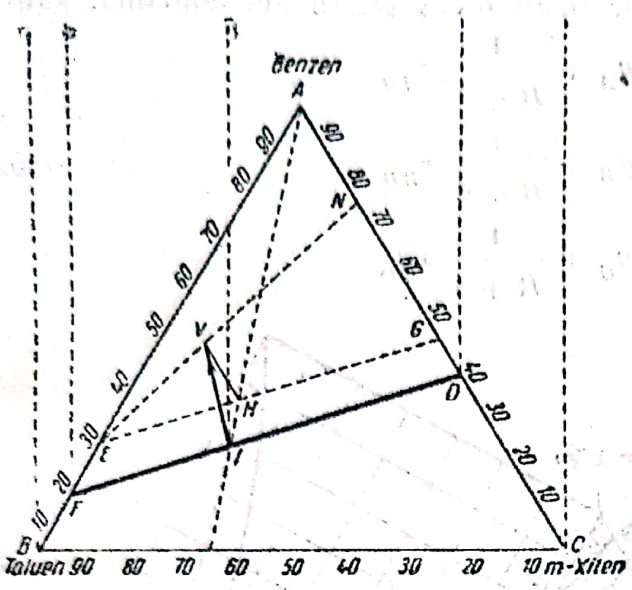


Fig. 58. Determinarea compoziției vaporilor unui amestec ternar (benzen-toluen-xilen).

Cu ajutorul punctului C se găsește punctul E, care reprezintă compoziția vaporilor de pe ultimul taler, și apoi punctul F, care caracterizează compoziția lichidului pe al doilea taler al coloanei. Se continuă construcția până la obținerea unei compoziții a vaporilor, care să coincidă cu compoziția distilatului. Numărul de trepte astfel obținute pe diagramă dă numărul de talere teoretice.

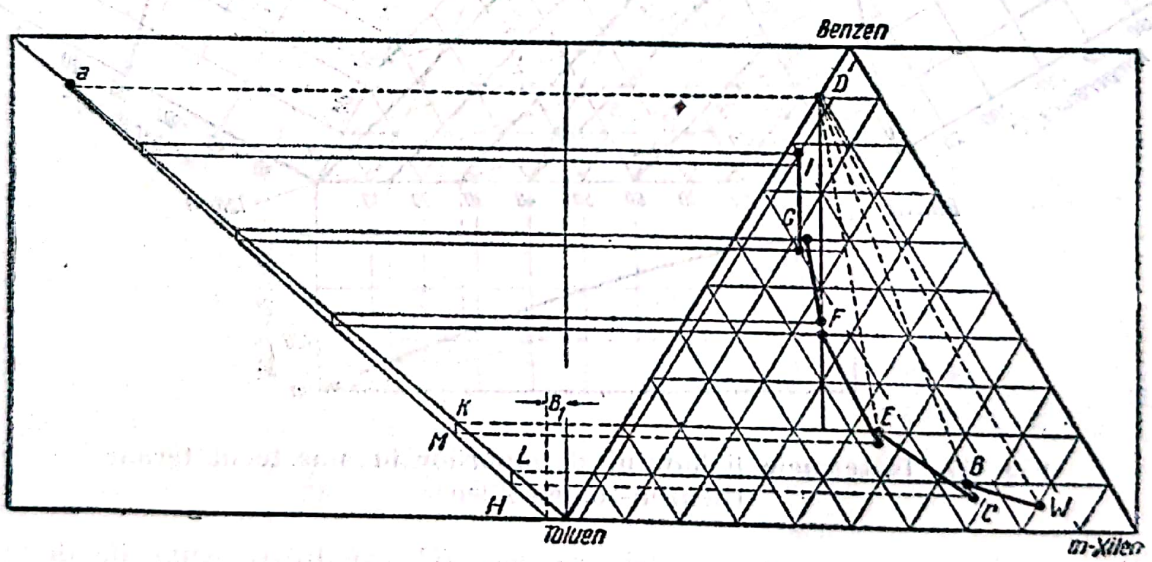


Fig. 59. Calculul grafic al numărului talerelor unei coloane cu acțiune periodică pentru un amestec ternar (benzen-toluen-xilen).

Coloane cu acțiune continuă.

Separarea componenților unui amestec ternar se poate realiza prin două procedee :

1. Componentul volatil se separă sub formă de distilat, în prima coloană, iar ceilalți doi componenți, mai puțin volatili, sunt evacuați pe la partea inferioară a coloanei și sunt separați în a doua coloană.

2. Cei doi componenți mai volatili se separă sub formă de distilat în prima coloană, și sunt apoi separați unul de altul în a doua coloană.

Pentru primul procedeu, se determină numărul de talere, grafic, ca în fig. 60; se construește un triunghi echilateral, cu isotermele lichidului și ale vaporilor, și un sistem de coordonate rectangulare cu compoziția lchidului pe axa ordonatelor și compoziția vaporilor pe axa absciselor. După punctele date, care reprezintă compoziția distilatului D, compoziția amestecului inițial F și a reziduului în blaza coloanei W, se iau pe diagonala diagramei punctele a și b și se construesc liniile de concentrare reală ad și bd, prin aceeași metodă ca la coloanele de distilare continuă a amestecurilor binare.

Ecuațiile dreptelor de operație (epuizare), pentru partea inferioară a coloanei, au aceeași formă ca și pentru amestecurile binare:

$$x'_A = \frac{R+1}{R+F} y'_A + \frac{F-1}{R+F} x_{Aw},$$

$$x'_B = \frac{R+1}{R+F} y'_B + \frac{F-1}{R+F} x_{Bw}, \qquad (103)$$

$$x'_C = \frac{R+1}{R+F} y'_C + \frac{F-1}{R+F} x_{Cw}.$$

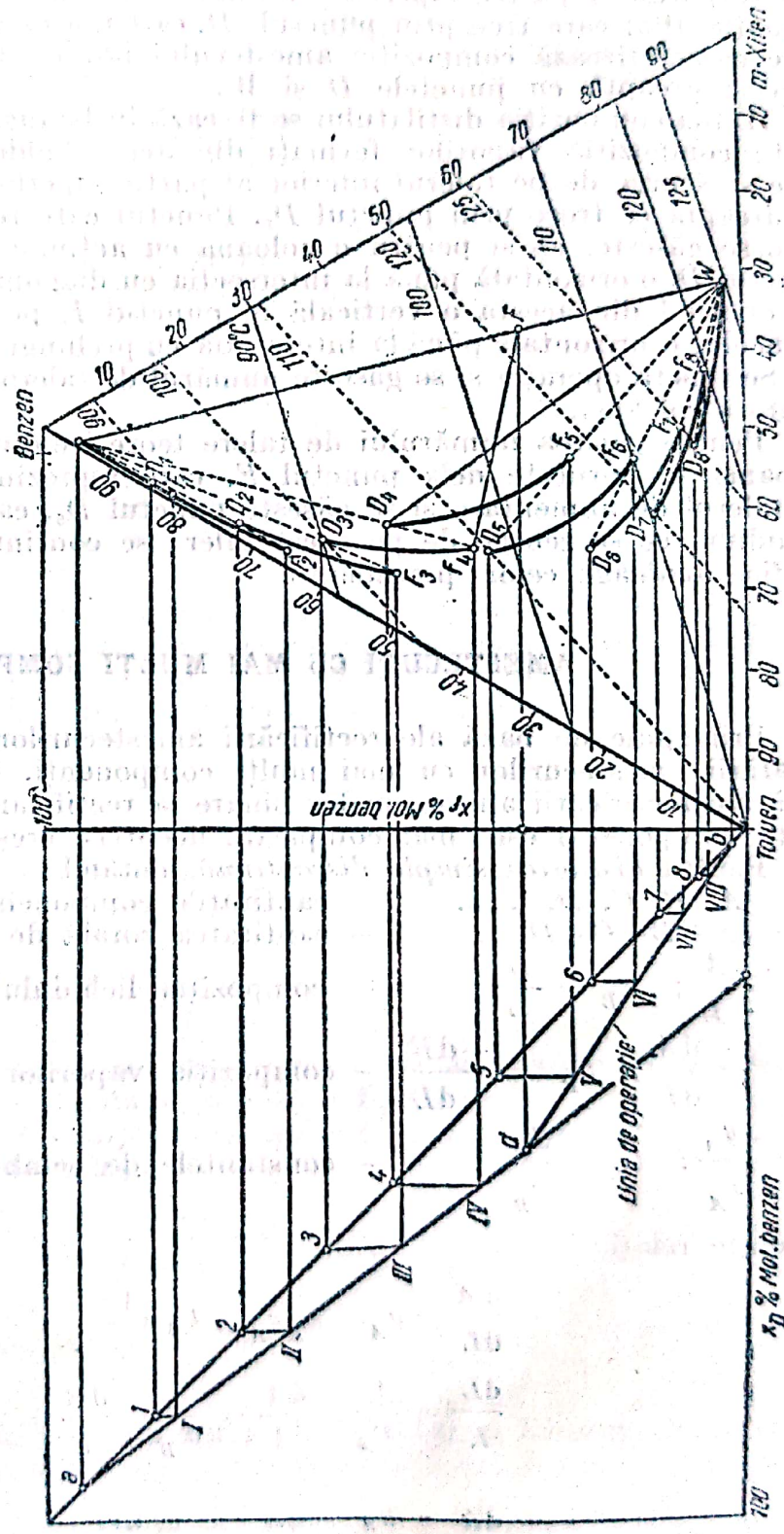


Fig. 60. Calculul grafic al numărului de talere teoretice al unei coloane cu funcționare continuă pentru un amestec ternar.

Scanned with OKEN Scanner

Toate punctele care caracterizează compoziția lichidelor și a vaporilor între două talere oarecare ale secțiunii inferioare a coloanei trebue să se găsească pe dreptele care trec prin punctul W, ce caracterizează compoziția reziduului în blaza coloanei, iar toate punctele care caracterizează compoziția lichidelor și a vaporilor în partea superioară a coloanei trebue să se găsească pe dreptele (ecuația 102) care trec prin punctul D, care reprezintă distilatul. Punctul F, care caracterizează compoziția amestecului inițial, trebue să se găsească pe aceeași dreaptă cu punctele D și W.

După compoziția distilatului se fixează în triunghi punctul D, care reprezintă compoziția vaporilor formați din acest lichid. Compoziția refluxului care se scurge de pe talerul inferior al părții superioare a coloanei se găsește pe dreapta ce trece prin punctul D_1. Punctul care reprezintă această compoziție se găsește, ca și pentru o coloană cu acțiune discontinuă, ducând din punctul D_1 o orizontală până la intersecția cu diagonala diagramei, în punctul I, coborînd din acesta o verticală în punctul I, pe linia de concentrare, și, de acolo, o orizontală până la intersecția cu prelungirea liniei DD_1, în punctul F_1. Se repetă operația și se găsește numărul de talere toretice din partea superioară a coloanei.

Pentru găsirea numărului de talere teoretice din secțiunea de epuizare a coloanei se pornește dela punctul F, care reprezintă compoziția vaporilor pe talerul de alimentare și se găsește punctul D_5, care reprezintă compoziția lichidului ce se scurge de pe acest taler; se continuă apoi prin construcții grafice analoage celor precedente.

AMESTECURI CU MAI MULȚI COMPONENȚI

Principiile de bază ale rectificării amestecurilor binare se pot aplica și separării amestecurilor cu mai mulți componenți. Aplicarea principiilor de bază ale rectificării amestecurilor binare la rectificarea amestecurilor cu mai mulți componenți este mai complexă, deoarece crește numărul variabilelor.

Pentru *distilarea simplă discontinuă*, notând:

$A, B, C, D, \ldots$ — cantitățile componenților, în kg sau moli;

$L = A+B+C+D+\ldots$ — cantitatea totală de lichid, în kg sau moli;

$x_A = \frac{A}{L}; \quad x_B = \frac{B}{L}$ — compoziția lichidului;

$y_A = \frac{-dA}{-dL}; \quad y_B = \frac{-dB}{-dL}$ — compoziția vaporilor în timpul distilării;

$k_A = \frac{y_A}{x_A}; \quad k_B = \frac{y_B}{x_B}$ — constantele de echilibru,

se obțin relația:

$$\frac{dA}{dL} = y_A = k_A x_A = k_A \frac{A}{L}$$

$$\frac{dL}{L} = \frac{1}{k_A} \quad \frac{dA}{A} = \frac{1}{k_B} \quad \frac{dB}{B} = \ldots \tag{104}$$

și

$$\frac{dA}{A} = \frac{k_A}{k_B} \quad \frac{dB}{B} = \alpha_{AB} \frac{dB}{B}.$$

Integrând între două limite, se obține :

$$\ln \frac{A_1}{A_2} = \alpha_{AB} \frac{B_1}{B_2}. \tag{105}$$

In cazul *rectificării continue*, calculul numărului de talere teoretice se poate face prin metoda grafică, în diagrama de echilibru, pe baza următoarelor ipoteze :

1) căldurile molare de vaporizare sunt egale, deci căldura molară de vaporizare este independentă de compoziția amestecului ;

2) căldurile de amestec sunt nule ;

3) coloana lucrează (pe porțiunea de concentrare) cu vaporizare molară constantă și cu reflux molar constant.

Pentru fiecare dintre componenții A, B, C, ... ai amestecului multiplu există relația liniei de operație :

$$y_{A,n+1} = \frac{R}{R+1} x_{A,n} + \frac{1}{R+1} x_{A,D} \tag{106}$$

$$y_{B\,n+1} = \frac{R}{R+1} x_{B,n} + \frac{1}{R+1} x_{B,D}$$

etc.

Din fiecare relație rezultă că, într'o diagramă în coordonate x_A, y_A (deci pentru fiecare component, o altă diagramă), relația compoziției vaporilor și a refluxului între două talere este dată de linia de concentrare, care este o dreaptă definită prin două dintre următoarele trei proprietăți :

1) are înclinația

$$\frac{R}{R+1};$$

2) trece prin punctul de coordonate xd, xd (pe diagonală) ;

3) ordonata la origine este

$$\frac{x_D}{R+1}.$$

In porțiunea de epuizare, coloana lucrează tot cu vaporizare molară constantă și cu reflux molar constant (aici $R + F$).

Pentru fiecare dintre componenții A, B, C, ... ai amestecului, în porțiunea de epuizare există relația :

$$y_{A,n'+1} = \frac{F'}{F'+W} x_{A,n'} - \frac{W}{F'-W} x_{A,w}. \tag{107}$$

$$y_{B,n'+1} = \frac{F'}{F'+W} x_{B,n'} - \frac{W}{F'-W} x_{B,w}. \tag{108}$$

Relațiile au fost deduse pe baza unui bilanț total și a unui bilanț parțial de materiale, în partea inferioară a coloanei :

$$F' = D + W \tag{109}$$

$$F'_x = Dy + Wx_w,$$

Eliminând pe D, se obține:

$$F_x = (F' - W)\, y + W x_w,$$

de unde:

$$y = \frac{F'}{F' - W}\, x - \frac{W}{F' - W}\, x_w. \qquad (110)$$

Din relațiile (107), (108) etc. rezultă că, într'o diagramă de coordonate y_A, x_A, relația compoziției în component A a vaporilor și a lichidului între două talere ale coloanei de epuizare este dată de linia de epuizare, care este o dreaptă definită prin următoarele proprietăți:

1) are înclinația

$$\frac{F'}{F' + W} = \frac{F + R}{F + R + W};$$

2) trece prin punctul de coordonate x_w, x_w (pe diagonală);

3) are ordonata la origine

$$-\frac{x_{A,w}\, W}{F' - W} = -\frac{x_{A,w}\, W}{F + R - W}.$$

Cele două drepte de operație, dreapta de concentrare și dreapta de epuizare, se intersectează în punctul de abscisă $x_{A,F}$ (pe verticala în $x_{A,F}$), unde $x_{A,F}$ este concentrația componentului A în amestecul de alimentare [1]).

Cu ajutorul relației:

$$k_A = \frac{y_A}{x_A} = \frac{P_A}{p}$$

se poate cunoaște compoziția în A a vaporilor, când se cunosc compoziția lichidului și constanta de echilibru. Această relație corespunde, în diagrama y_A, x_A, unei drepte care trece prin origine și are înclinația k_A; pentru fiecare temperatură (presupunând presiunea constantă) va exista o astfel de dreaptă (dreapta de echilibru).

Determinarea numărului de talere teoretice se face în modul următor (fig. 61):

1. Se fixează pe diagrama y, x: diagonala și concentrațiile x_f, x_d și x_w.
2. Se fixează un anumit reflux.
3. Se trasează liniile de concentrare și de epuizare.
4. Punctul D de coordonate x_d, y_{Ie}, pe diagonală, și verticala în x_d, reprezintă starea între talerul *1* (cel mai de sus) și vârful coloanei.
5. Temperatura pe talerul *1* este cunoscută sau se calculează pe baza compoziției amestecului, dacă presiunea este cunoscută. Fie această temperatură t_1. Se trasează dreapta de echilibru t_1, corespunzător lui $k_1 = P_A/p$.
6. Se duce o orizontală prin punctul D și se fixează punctul I_e la intersecția ei cu dreapta de eclilibru t_1. Acest punct reprezintă starea pe talerul *1*, pentrucă reprezintă echilibrul între vaporii desvoltați pe acest taler și lichidul din care ei provin, adică lichidul de pe talerul *1*.

---

[1]) Valabil numai când lichidul de alimentare se introduce la temperatura de fierbere.

7. Coborînd o verticală din punctul I_e pe linia de operaţie, se găseşte punctul I_0 reprezentativ al stării între talerele *1* şi *2*. Lichidul care curge de pe talerul *1* are concentraţia $x_{I_0} = x_{I_e}$, iar vaporii au concentraţia y_{II_e}; aceştia sunt vaporii care se ridică de pe talerul *2*.

8. Concentraţia x_{II_e} a lichidului pe talerul *2* se găseşte ducând o orizontală din punctul I_0 până la intersecţia cu dreapta de echilibru corespunzătoare temperaturii t_2 pe acest taler.

In general, această temperatură nu este cunoscută. Ea se obţine punând condiţia ca suma fracţiilor molare ale componenţilor pe talerul *2* (ca, de altfel, în tot lungul coloanei) să fie egală cu *1*. Rezultatul se găseşte prin încercări, după ce se construesc, în paralel, şi diagramele $x_B y_B$, $x_C y_C$ ... pentru toţi componenţii amestecului.

9. Se continuă, în acelaşi mod, prin linia în trepte (orizontale până la liniile de echilibru determinate prin încercări, şi verticale până la linia de concentrare); pentru concentraţii x mai mici decât x_f, liniile verticale se duc până la linia de epuizare.

Determinarea numărului de talere teoretice se poate face şi pornind dela punctul W.

a) Punctul W reprezintă starea lichidului în blază.

b) Starea vaporilor care se degajă din acest lichid se găseşte la intersecţia I'_e a verticalei din W cu dreapta de echilibru corespunzătoare temperaturii din blază şi presiunii din coloană.

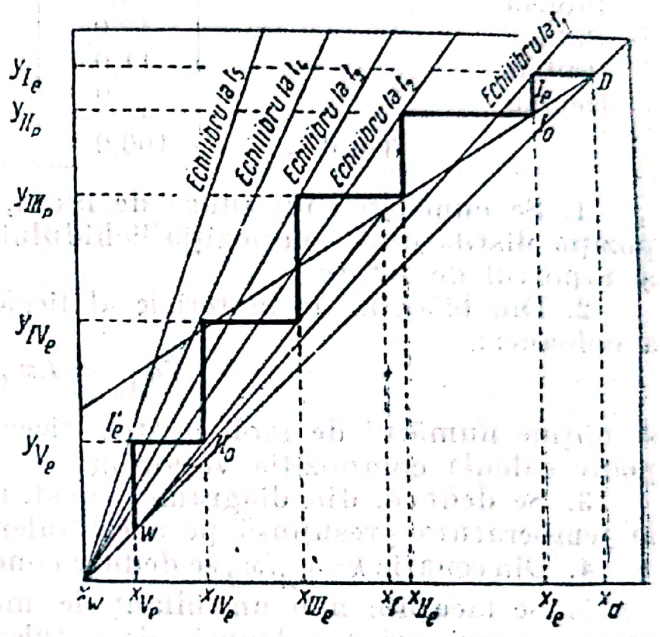


Fig. 61. Determinarea numărului de talere teoretice pentru componentul 1.

c) Punctul II'_0, la intersecţia orizontalei în I'_e cu dreapta de epuizare, dă starea vaporilor şi a lichidului între blază şi talerul *1* (numărat de jos).

O metodă simplă pentru calculul rectificării amestecurilor cu mai mulţi componenţi este metoda cu ajutorul componenţilor-cheie. Aceştia sunt, deobicei, doi componenţi vecini pe scara de volatilitate a componenţilor amestecului, între care trebue să se facă separarea. Notând cu C componentul-cheie mai volatil, şi cu C', componentul-cheie mai puţin volatil, problema constă în a separa amestecul multiplu într'o fracţiune uşoară în care se găsesc componenţii mai volatili decât C, componentul C în cea mai mare parte şi cantităţi mici din componentul C', şi o fracţiune grea, în care se găsesc: cantităţi mici din componentul C, componentul C' aproape în întregime şi componenţii mai puţin volatili decât C.

Exemplu. Amestecul dat mai jos (coloana 2) trebue separat în două fracţiuni, astfel încât fracţiunea uşoară să conţină 1% (moli) butan, iar fracţiunea grea să conţină 0,1% (moli) propan.

Cunoscând componenţii-cheie, problema se rezolvă ca pentru un amestec binar.

Determinarea numărului de talere teoretice pentru amestecuri cu mai mulţi componenţi se poate face şi prin calculul analitic, determinând compoziţia amestecului din taler în taler.

Componenți	Compoziția inițială % moli	Fracțiunea ușoară		Fracțiunea grea	
		moli	% moli	moli	% moli
1	2	3	4	5	6
Metan	26,0	26,0	42,9	—	—
Etan	9,0	9,0	14,9	—	—
Propan	25,0	24,96	41,2	0,04	0,1
Butan	17,0	0,61	1,0	16,39	41,6
Pentan	11,0	—	—	11,0	27,9
Heptan	12,0	—	—	12,0	30,4
Total . . .	100,0	60,57	100,0	39,43	100,0

1. Se cunoaște : presiunea de lucru, temperatura la vârful coloanei, compoziția distilatului, compoziția lichidului pe talerul *1* (cel dela vârful coloanei) și raportul de reflux.

2. Din bilanțul de materiale al fiecărui component în partea superioară a coloanei :

$$Vy_{A_2} = Lx_{A_1} + Dx_{A_d}$$

se obține numărul de moli pentru fiecare component în vapori și deci se poate calcula compoziția vaporilor.

3. Se deduce, din diagrame, constanta de echilibru a fiecărui component la temperatura presupusă pe acest taler.

4. Din ecuația $k = y_A/x_A$ se deduce concentrația lichidului pe talerul al doilea.

5. Se face din nou un bilanț de materiale ale fiecărui component, în partea superioară a coloanei, dela talerul care se calculează, obținându-se numărul de moli pentru fiecare component, și deci compoziția vaporilor.

6. Se repetă operațiile dela punctele 3, 4, 5, pentru celelalte talere.

Exemplu. Cunoscând compoziția lichidului pe talerul *1*, coloanele 2 și 3, a distilatului, coloanele 4 și 5, raportul de reflux, cantitatea de distilat și presiunea de lucru, să se calculeze compozițiile și temperaturile pe talerele coloanei.

Raportul de reflux : $L/D = 1/1$.

Presiunea de lucru : 14 ata.

Cantitatea de distilat : 30,4 mol.

Componentul	Talerul *1*		Distilat		Constanta de echilibru la 60 °C și 14 ata k	Talerul *2* vapori moli Vy_{A_2}	$Vx_{A_2} = \frac{Vy_{A_2}}{k}$		Talerul *2*	
	compoziția x_A fracție molară	lichid moli Lx_A	compoziția x_d fracție molară	distilat moli Dx_d			moli	moli corectat	lichid moli Lx_{A_2}	compoziția x_{A_2}
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
CH_4	0,0030	0,09	0,0901	2,74	17,0	2,83	0,17	0,18	0,09	0,0030
C_2H_4	0,0056	0,17	0,0418	1,27	5,3	1,44	0,27	0,28	0,14	0,0046
C_2H_6	0,0405	1,23	0,1914	5,82	3,6	7,05	1,96	2,06	1,03	0,0339
C_3H_6	0,1184	3,60	0,1812	5,51	1,58	9,11	5,76	6,06	3,03	0,0998
C_3H_8	0,2493	7,58	0,2981	9,06	1,35	16,64	12,36	12,96	6,48	0,2130
C_4	0,5796	17,62	0,1971	5,99	0,64	23,61	36,90	38,80	19,40	0,6381
$i-C_5$	0,0036	0,11	0,0003	0,01	0,27	0,12	0,44	0,46	0,23	0,0076
Total	1,0000	30,40	1,0000	30,40	—	60,80	57,82	60,80	30,4	1,0000

Obs. 1. Datele din coloanele 2 şi 4 rezultă din enunţul problemei.

2. Datele din coloana 3, respectiv 5, rezultă din înmulţirea lui L, respectiv a lui D, cu datele din coloana 3, respectiv 5; $L = D$ dat de enunţ = 30,4 mol.

3. Se aproximează temperatura pe talerul *2* la 60°C şi se citesc constantele de echilibru din tabelele sau din diagramele care dau pe k, complectându-se astfel coloana 6.

4. Valorile din coloana 7 reprezentând numărul de moli de vapori care vin de pe talerul *2* se deduc dintr'un bilanţ de materiale:

$$Vy_{A_2} = Lx_{A_1} + Dx_{Ad}$$

$$\text{(col. 7)} = \text{(col. 3)} + \text{(col. 5)}$$

5. Din relaţia:

$$k = \frac{Vy_{A_2}}{Vx_{A_2}} \quad \text{sau} \quad Vx_{A_2} = \frac{Vy_{A_2}}{k}$$

se deduc cifrele din coloana 8. Totalizând numărul de moli, se obţine 57,82 în loc de 60,80 — cât rezultă din bilanţul de materiale. Aceasta, deoarece temperatura a fost aproximativă şi constantele de echilibru nu au fost corecte.

Corectarea se face în coloana 9 = 8·60,80/57,82 (raportul numărului real de moli faţă de numărul de moli rezultat din calcul).

6. Cantitatea de moli de lichid care pleacă de pe talerul *2*, conform enunţului este 30,4; coloana 10 conţine numărul de moli de lichid pe talerul *2*, obţinut prin împărţirea cu 2 a cifrelor din coloana 9.

In coloana 11 este dată compoziţia lichidului de pe talerul *2*, obţinută prin împărţirea cifrelor din coloana 10 cu numărul total de moli.

7. Determinarea temperaturii pe talerul *2* se face calculând constanta de echilibru din valorile lui x_{A2}, y_{A2} pe talerul *2*, pentru unul sau pentru mai mulţi componenţi, de exemplu:

$$k_{C_3H_8} = \frac{16,64}{12,96} = 1,29, \qquad k_{C_4} = \frac{23,61}{38,80} = 0,61,$$

şi deducând temperatura din diagramele constantelor de echilibru:

$$t_2 = 56,2\ ^\circ C$$

8. Se repetă, la talerul *3*, calculul dela talerul *2*.

Componentul	Talerul *2*		Distilat		Constanta de echilibru la 60 °C şi 14 ata k	Talerul *3*	$Vx_{A_3} = \frac{Vy_{A_3}}{k}$		Talerul *3*	
	compoziţia x_{A_2} fracţie molară	lichid moli Lx_{A_2}	compoziţia x_{Ad} fracţie molară	distilat moli Dx_{Ad}		vapori moli Vy_{A_3}	moli	moli corectat	lichid moli Lx_{A_3}	compoziţia x_{A_3} fracţie molară
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
CH_4	0,0030	0,09	0,0901	2,74	17,0	2,83	0,17	0,17	0,08	0,0028
C_2H_4	0,0046	0,14	0,0418	1,27	5,3	1,41	0,27	0,27	0,13	0,0044
C_2H_6	0,0339	1,03	0,1914	5,82	3,6	6,85	1,91	1,94	0,97	0,0320
C_3H_6	0,0998	3,03	0,1812	5,51	1,58	8,54	5,40	5,49	2,75	0,0904
C_3H_8	0,2130	6,48	0,2981	9,06	1,35	15,54	11,51	11,70	5,85	0,1927
C_4	0,6381	19,40	0,1971	5,99	0,64	25,39	39,65	40,33	20,17	0,6630
$i\,C_5$	0,0076	0,23	0,0003	0,01	0,27	0,24	0,89	0,90	0,45	0,0148
Total	1,0000	30,4	1,0000	30,40	—	60,80	59,80	60,80	3,040	1,0000

Temperatura pe talerul *3*:

$$k_{C_3H_8} = \frac{15,51}{11,70} = 1,33\,;\ t_3 = 59,5°C,$$

$$k_{C_4} = \frac{25,39}{40,33} = 0,63\,;\ t_3 = 59,5°C.$$

Calculul se continuă în același mod, din taler în taler.

Numărul minim de talere (la reflux total). Pornind dela legea lui Raoult și legea lui Dalton, se poate scrie relația:

$$\frac{y_A}{y_B} = \alpha \frac{x_A}{x_B}.$$

Ținând seamă că, la reflux total, $y_{A,n+1} = x_{A,n}$ se obține relația:

$$\frac{x_{A_1}}{x_{B_1}} = \alpha \frac{x_{A_2}}{x_{B_2}},$$

care, extinsă la numărul total de talere, devine:

$$\frac{x_{Ad}}{x_{Bd}} = \frac{x_{Aw}}{x_{Bw}} (\alpha)^{N_m} \tag{111}$$

de unde

$$N_m = \frac{\lg \left(\frac{x_{Ad}}{x_{Bd}}\right)\left(\frac{x_{Bw}}{x_{Aw}}\right)}{\lg \alpha}. \tag{112}$$

Numărul minim de talere este $n_m = N_m - 1$ sau $n_m = N_m - 2$, după cum coloana lucrează cu condensare totală sau parțială.

Componenții A și B sunt componenții-cheie. Când valoarea lui α variază dealungul coloanei se calculează un α_d (valoare corespunzătoare temperaturii cela vârful coloanei) și un α_w (valoare corespunzătoare temperaturii dela baza doloanei). Valoarea lui α va fi:

$$\alpha = \sqrt{\alpha_d \alpha_w}.$$

Determinarea raportului de reflux minim. Deducerea raportului de reflux minim se bazează pe ecuația dreptei de concentrare. Dreapta de concentrare, în cazul refluxului minim pentru componenții A și B, este dată de relațiile:

$$y_{A,n+1} = \frac{R}{R+1} x_{A,n} + \frac{1}{R+1} x_{A,d}$$

$$y_{B,n+1} = \frac{R}{R+1} x_{B,n} + \frac{1}{R+1} x_{B,d}$$

Impărțind cele două relații, una prin alta, se obține;

$$\frac{y_{A,n+1}}{y_{B,n+1}} = \frac{Rx_{A,n} + x_{A,d}}{Rx_{B,n} + x_{B,d}} = \alpha \frac{x_{A,n}}{x_{B,n}},$$

de unde:

$$R_{min} = \frac{1}{\alpha - 1}\left[\frac{x_{A,d}}{x_{A,n}} - \alpha \frac{x_{B,d}}{x_{B,n}}\right]. \tag{113}$$

Valori aproximative pentru înlocuire în ecuaţia (113) se deduc din ecuaţiile :

$$x_{A,n} = \frac{r}{(1+r)(1+\Sigma\,\alpha\,x_g)} \tag{114}$$

şi

$$x_{B,n} = \frac{x_{A,n}}{r}, \tag{115}$$

unde :

r este raportul componenţilor-cheie pe talerul de alimentare.

$\Sigma\,\alpha\,x_g$ — suma produsului αx pentru toţi componenţii din lichidul de alimentare mai greu volatili decât componentul-cheie greu.

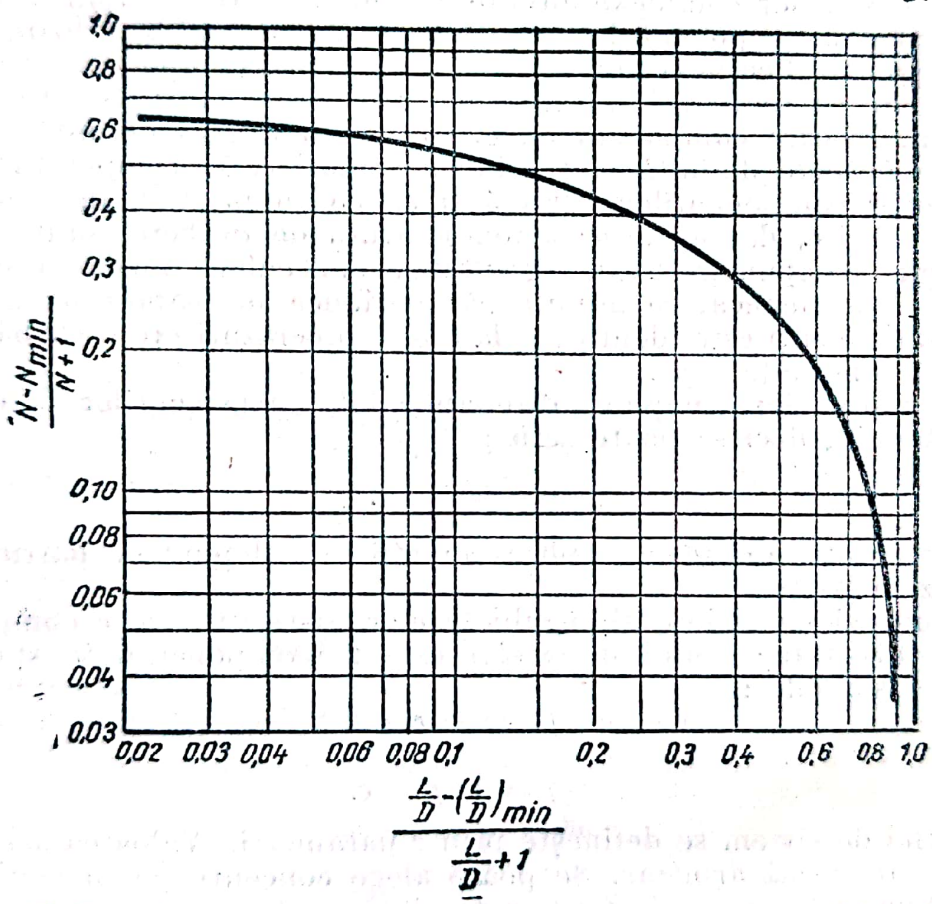


Fig. 62. Relaţia dintre numărul de talere teoretice şi raportul de reflux.

Relaţia dintre numărul de talere teoretice şi raportul de reflux. Pentru determinarea numărului de talere teoretice s'a găsit o relaţie între : numărul N de talere teoretice din coloană, numărul minim de talere la reflux total N_m, raportul de reflux ($L/D = R$) în partea superioară a coloanei, şi raportul minim de reflux R_{min} :

$$\frac{N-N_m}{N+1} = f\left(\frac{R-R_{min}}{R+1}\right) = f\left[\frac{\frac{L}{D}-\left(\frac{L}{D}\right)_m}{\frac{L}{D}+1}\right].$$

Funcţia este reprezentată în fig. 62.

Numărul de talere reale este $n = N - 1$ sau $n = N - 2$ după cum se lucrează cu condensator total sau cu condensator parțial.

1. Sisteme complexe

In amestecuri cu număr mare de componenți, problema separării componenților poate fi tratată ca o problemă de separare a unui sistem complex.

Este comod să se considere amestecul format dintr'un număr infinit de componenți, iar variația concentrației unui component din amestec în lichid, respectiv în vapori să fie reprezentată prin diferențiale exacte dx și dy. In forma aceasta se stabilește o lege generală, valabilă pentru sistemul complex, aplicabilă la sisteme cu un număr oarecare de componenți.

Teoria sistemelor complexe admite că, între valoarea minimă a greutății moleculare pentru componentul cu molecula cea mai ușoară, și valoarea maximă, pentru componentul cu molecula cea mai grea, există componenți care au greutăți moleculare cu toate valorile intermediare, astfel încât să satisfacă teoria continuității. Fiecare component cu greutate moleculară definită are o temperatură de fierbere definită la presiunea atmosferică. Temperatura de fierbere a tuturor componenților variază și ea continuu. Compușii cu greutăți moleculare diferite, dar cu aceeași temperatură de fierbere, sunt considerați ca un singur component având greutatea moleculară medie a compușilor respectivi. Deasemenea, se admite că tensiunea de vapori pentru această grupă de componenți este identică și la alte temperaturi (au o curbă presiune-temperatură comună).

Teoria sistemelor complexe este aplicabilă amestecurilor care respectă legea lui Raoult; deci se poate scrie:

$$dp = P\,dx. \tag{116}$$

Pentru alte amestecuri se pot aplica corecții care depind de particularitățile fiecărui caz în parte.

Din punctul de vedere al regulii fazelor, sistemul are c componenți cu v grade de libertate; numărul fazelor este 2 (componenții în stare lichidă fiind perfect solubili):

$$f + v = c + 2$$

cu

$$f = 2;\ v = c.$$

Un astfel de sistem se definește prin c parametri. Valoarea acestor parametri poate fi aleasă arbitrar. Se poate alege concentrația în fază lichidă a celor c componenți care, de fapt, reprezintă $c-1$ parametri. Acestor parametri li se adaugă temperatura sistemului sau, eventual, concentrația unuia dintre componenți în fază gazoasă.

Sistemul este astfel complect determinat.

Presiunea totală a vaporilor sistemului este suma presiunilor parțiale ale componenților. Deci

$$p = \int P\,dx. \tag{117}$$

Concentrația molară a unui component în fază de vapori va fi dată, pe baza legii lui Dalton, de relația:

$$dy = \frac{P\,dx}{p}; \tag{118}$$

Exprimând această ecuație în coordonate rectangulare (x, y), se obține curba de echilibru. Ținând seamă de curbele punctelor reale de fierbere care caracterizează distilatele, se poate construi curba de echilibru a fazelor amestecului complex. In fig. 63, curbele ABC și ADC reprezintă curbele reale ale punctelor de fierbere în fază de vapori și de lichid (diagrama de fierbere).

Pe o paralelă la axa absciselor se găsesc, pe cele două curbe, componenți identici, având aceeași temperatură de fierbere. Dreapta KD intersectează curbele ABC și ADC în punctele B și D, de abscisă x_1 și y_1, și exprimă concentrația în fază lichidă și gazoasă a tuturor acelor componenți care, la distilare, se separă până în momentul când apare componentul caracterizat prin punctele B și D. Se fixează punctul G_1, de abscisă x_1 și de ordonată y_1. Găsind în mod similar și alte puncte, se obține curba de echilibru OG_1H.

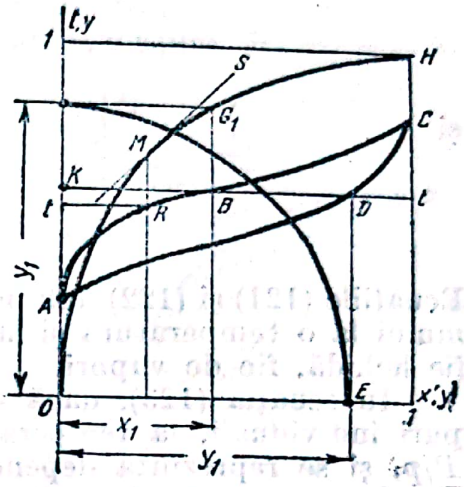


Fig. 63. Curbele punctelor reale de fierbere ale fazelor și curba de echilibru a sistemului complex.

Curba de echilibru caracterizează sistemul. Toți componenții se află atât în fază lichidă, cât și în cea de vapori, însă în concentrații diferite. Fiecare sistem în echilibru este caracterizat și printr'o temperatură t.

Relația :

$$\frac{dy}{dx} = \frac{P}{p}$$

definește tangenta unghiului format de axa absciselor și de tangenta la curba de echilibru. Dintre toate punctele de pe curba de echilibru există unul pentru care $P = p$ și $dy/dx = 1$, adică tangenta la curbă are unghiul de 45°. Acest punct este important, el fiind punctul de fierbere al amestecului la presiunea normală.

Pentru aflarea punctelor care definesc curbele de distilare sau curba de echilibru se utilizează rezultatele obținute prin integrarea ecuației (118) pe grupe de componenți.

Ecuația echilibrului fazelor se poate scrie sub forma :

$$y = \frac{1}{p}\int_0^x P\,dx \qquad (119)$$

sau

$$x = p\int_0^y \frac{dy}{P}. \qquad (120)$$

Dacă se cunoaște compoziția unei faze, compoziția celeilalte faze se poate calcula prin una din ecuațiile (119), (120).

Extinzând integralele (119), (120) la toți componenții, rezultă :

$$p = \int_0^1 P\,dx \qquad (121)$$

și

$$p = \frac{1}{\int_0^1 \frac{dy}{P}} \tag{122}$$

sau

$$\int_0^1 \frac{P}{p}\, dx = 1 \tag{123}$$

și

$$\int_0^1 \frac{p}{P}\, dy = 1. \tag{124}$$

Ecuațiile (121) și (122) dau posibilitatea să se calculeze presiunea totală a sistemului la o temperatură și la o compoziție cunoscută, pentru o singură fază, fie lichidă, fie de vapori.

In ecuația (123), dacă se exprimă tensiunea de vapori a componenților puri individuali, la temperatura sistemului în echilibru, sub forma fracției P/p, și se reprezintă dependența ei de concentrația x, într'o diagramă cu coordonate rectangulare (fig. 64), sub forma curbei AB, suprafața delimitată de curbă și de axele de coordonate trebue să fie egală cu unitatea. Nerespectarea acestei egalități este consecința alegerii nejuste a uneia dintre valorile P, p sau x.

Pe același grafic se verifică ecuația (119). Fiecărei valori a abscisei x, îi corespunde o valoare a lui y; de exemplu lui OD îi corespunde o valoare egală cu suprafața $OACD$.

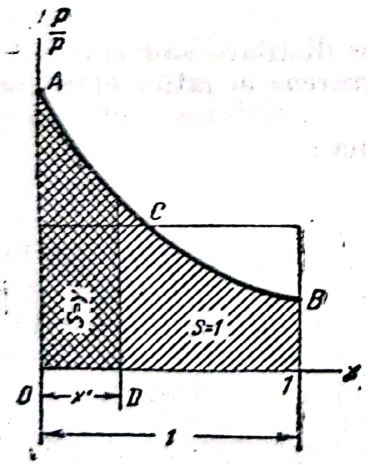


Fig. 64. Proprietățile sistemului complex în echilibru.

Aceeași interpretare se poate da ecuațiilor (123) și (124), însă, în acest caz, trebue să se pună pe axa ordonatelor raportul p/P. Ecuațiile (119) — (124) indică și aspectul curbei de echilibru pentru sisteme complexe. Curba de echilibru trece prin originea coordonatelor ($x = y = 0$). Pentru acest punct, ecuațiile (119) și (120) se transformă în identitățile:

$$\frac{1}{p}\int_0^0 P\, dx = 0 \quad \text{și} \quad p\int_0^0 \frac{dy}{P} = 0.$$

Curba de echilibru trece și prin punctul de coordonate ($x = y = 1$). Pentru acest punct, ecuațiile (119) și (120) se transformă în ecuațiile (123) și (124). Curba este îndreptată cu concavitatea către axa x, astfel încât, cu creșterea coordonatei x, scade presiunea de vapori P a componentului pur, adică a doua derivată este negativă:

$$\frac{d^2y}{dx^2} = \frac{1}{p}\frac{dP}{dx} < 0. \tag{125}$$

Curba de echilibru pentru amestecul complex este asemănătoare cu curba de echilibru pentru amestecul binar, dar se deosebește în mod esențial prin faptul că, pentru amestecul complex, curba este dată pentru o temperatură determinată t, pe când la amestecul binar, curba caracterizează o serie de sisteme în echilibru (presiunea de lucru se menține constantă).

a) **Exemple pentru construcția curbelor de echilibru după teoria sistemelor complexe.**

Sistem unar. Pentru fiecare temperatură a sistemului în echilibru, $P = p$, fiind un singur component. Ecuațiile (119) și (120) se transformă în $y = x$, care are unghiul cu axele de coordonate de 45°.

Sistem binar. Fie greutățile moleculare ale componenților $M_1 < M_2$ presiunile de vapori ale componenților puri la temperatura sistemului $P_1 > P_2$ și concentrația molară respectivă x și y. Reprezentând sistemul în coordonate rectangulare având ca axe presiunea și concentrația și înșirând componenții în ordinea crescândă a greutăților moleculare și a descreșterii tensiunii, se obține reprezentarea (fig. 65) sub forma liniei frânte $KLMN$. Între limitele variației de concentrație dela 0 la x_1, corespunzător primului component, presiunea P_1 rămâne constantă, iar dela x_1 la 1, în limitele componentului 2, presiunea de vapori rămâne constantă și egală cu P_2. Integrând ecuația echilibrului fazelor (118) între limitele primului component, dela 0 la x și dela 0 la y rezultă:

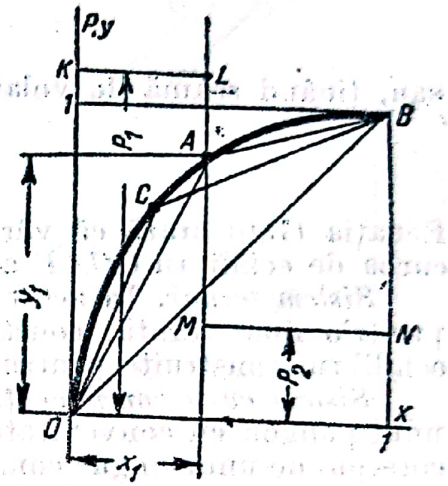


Fig. 65. Curba de echilibru pentru un sistem binar.

$$y_1 = \frac{P_1}{p} x_1. \qquad (126)$$

Aceasta este ecuația dreptei care trece prin originea coordonatelor și formează cu axa absciselor unghiul α_1, a cărui tangentă este P_1/p:

$$\operatorname{tg} \alpha_1 = \left| \frac{dy}{dx} \right|_1 = \frac{P_1}{p}. \qquad (127)$$

Punctul A de coordonate x_1, y_1 este situat pe dreapta OA, corespunzătoare primului component. Același calcul se poate repeta pentru componentul 2, a cărui concentrație variază dela x_1 la x, respectiv dela y_1 la y; integrarea ecuației (118) duce la:

$$y - y_1 = \frac{P_1}{p} (x - x_1). \qquad (128)$$

Ecuația (128) este liniară și formează cu axa absciselor unghiul α_2 a cărui tangentă este egală cu:

$$\operatorname{tg} \alpha_2 = \left| \frac{dy}{dx} \right|_2 = \frac{P_2}{p}. \qquad (129)$$

Această dreaptă trece prin punctul A (x_1, y_1) și B ($x = y = 1$), deoarece coordonatele acestui punct transformă ecuația (112) în identitate, care, conform legilor lui Dalton și Raoult, este satisfăcută. Curba de echilibru pentru sisteme binare, după teoria amestecurilor complexe, este o linie frântă OAB. Vârful

A al frânturii se va găsi în stânga diagonalei OB, deoarece dreapta OA are o înclinare mai mare, din cauză că $P_1 > P_2$.

Din ecuațiile (127) și (129) se obține coeficientul de îmbogățire:

$$\frac{\operatorname{tg}\alpha_1}{\operatorname{tg}\alpha_2} = \frac{P_1}{P_2} = \alpha,$$

care este, de fapt, volatilitatea relativă a componentului 1 față de a componentului 2.

Ținând seamă că:

$$p = P_1 x_1 + P_2 (1 - x_1),$$

rezultă:

$$y_1 = \frac{P_1 x_1}{P_1 x_1 + P_2 (1 - x_1)}$$

sau, ținând seamă de volatilitatea relativă, se obține:

$$y_1 = \frac{\alpha x_1}{1 + (\alpha - 1) x_1}. \qquad (130)$$

Ecuația (130) arată că vârful A (x_1, y_1) al liniei frânte OAB este situat pe curba de echilibru $OCAB$ a sistemului binar.

Sistem ternar. In acest caz, (fig. 66), linia de echilibru este reprezentată printr'o linie frântă, constituită din trei porțiuni drepte. Liniile frânte de echilibru, construite pentru două temperaturi, se intersectează între ele.

Sistem cu n componenți. Curba echilibrului fazelor se prezintă sub forma unui poligon cu convexitatea spre axa ordonatei. Fiecare latură a poligonului corespunde unui singur component. Coordonatele vârfurilor poligonului (x_i, y_i) determină concentrațiile totale ale grupei i de componenți, în fazele lichidă și de vapori. Concentrațiile fiecărui component se exprimă sub forma diferenței coordonatei:

$$\begin{aligned} &\Delta_1 x = x_1 && \Delta_1 y = y_1; \\ &\Delta_2 x = x_2 - x_1 && \Delta_2 y = y_2 - y_1; \\ &\Delta_3 x = x_3 - x_2 && \Delta_3 y = y_3 - y_2; \\ &\quad\vdots && \quad\vdots \\ &\Delta_n x = 1 - x_{n-1} && \Delta_n y = 1 - y_{n-1}. \end{aligned} \qquad (131)$$

Relația dintre fazele de vapori și de lichid se stabilește pe baza legilor lui Dalton și Raoult:

$$\Delta_1 y = \frac{P_1}{p} \Delta_1 x;$$

$$\Delta_2 y = \frac{P_2}{p} \Delta_2 x;$$

$$\vdots$$

$$\Delta_n y = \frac{P_n}{p} \Delta_n x,$$

de unde:

$$p = P_1 \Delta_1 x + P_2 \Delta_2 x + \ldots + P_n \Delta_n x, \qquad (132)$$

$$p = \frac{1}{\frac{\Delta_1 y}{P_1} + \frac{\Delta_2 y}{P_2} + \ldots \frac{\Delta_n y}{P_n}}. \qquad (133)$$

Ecuaţiile (132) şi (133) permit să se calculeze presiunea totală în sistemul în echilibru, după temperatura şi compoziţia fazelor lichidă şi de vapori.

Determinarea temperaturii sistemelor complexe. Amestecuri binare. Pentru fiecare punct al unei curbe de echilibru isobar corespunde un sistem de echilibru binar bine determinat, cu temperatura lui corespunzătoare, care poate avea orice valoare în intervalul temperaturilor de fierbere a componenţilor la presiunea p. Pe baza aceasta se poate construi — dealungul curbei — o scară de temperatură.

După teoria sistemelor complexe, linia de echilibru a fazelor sistemului binar are forma unei linii frânte (fig. 65), cu vârful situat pe curba de echilibru. Temperatura sistemului este determinată prin vârful liniei frânte (punctele A, C. etc.).

Într'o coloană de distilare cu un sistem desechilibrat, vârfurile liniei de echilibru se prezintă tot sub forma unei linii frânte (fig. 67), însă vârfurile, în acest caz, nu ating curba de echilibru, ci sunt în interiorul curbei de echilibru, astfel încât acestei poziţii îi corespunde o temperatură mai înaltă, pentru vapori, şi o temperatură mai joasă pentru lichid, cum indică punctele a şi b.

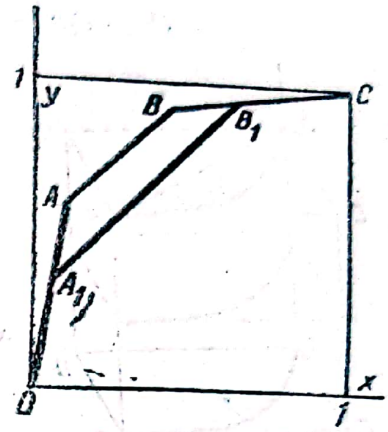


Fig. 66. Liniile de echilibru al fazelor, pentru sistemul ternar.

Pentru sisteme ternare, linia frântă de echilibru are trei laturi, iar componentul mijlociu poate apărea în compoziţia sistemului, la o aceeaşi temperatură, în concentraţie mai mare sau mai mică.

Când în sistem se află un număr infinit de componenţi, linia frântă de echilibru se transformă într'o curbă OAB (fig. 68). Determinarea temperaturii sistemului se face în mod analog ca pentru amestecurile binare. Pentru cei doi componenţi extremi ai sistemului se construeşte curba de echilibru OA_1B, iar la capetele curbei se duc tangentele OA şi AB, punctul lor de intersecţie fiind situat pe curba de echilibru OAB determină prin poziţia sa, temperatura sistemului.

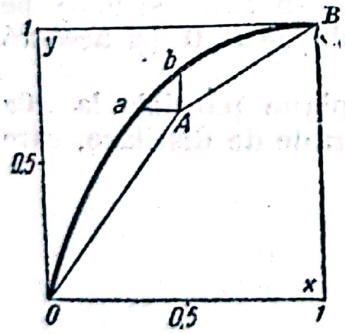


Fig. 67. Linia de echilibru pentru un amestec binar desechilibrat.

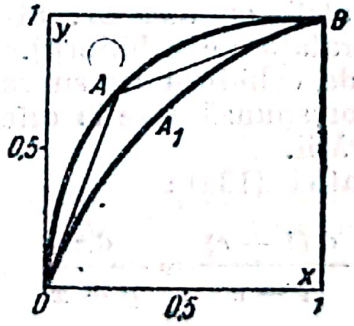


Fig. 68. Sistem complex în echilibru.

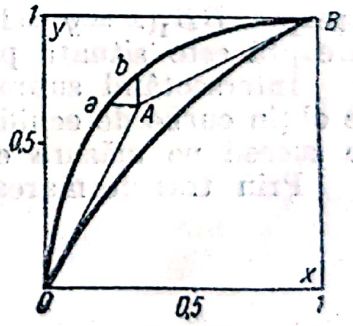


Fig. 69. Sistem complex în desechilibru.

Dacă sistemul complex iniţial dat nu este în echilibru, punctul A (fig. 69) va fi situat în interiorul curbei $OabB$ şi, în acest caz, temperaturile fazelor sistemului se determină prin poziţia punctelor a şi b.

b) **Distilarea.**

α) *Distilare prin evaporare treptată.* Se notează cu:

L — cantitatea iniţială de lichid (considerat 1 mol);

e — cantitatea evaporată din unitatea de amestec iniţial.

O încălzire infinit mică, în continuare, după evaporarea cantității e, va fi însoțită de o evaporare suplimentară, infinit mică, din cantitatea inițială L.

Pentru această evaporare și pentru o grupă de componenți aleasă arbitrar se poate scrie o ecuație de bilanț de materiale, ținând seamă că fosta concentrație (x) a acestei grupe, după evaporare, crește cu dx, iar vaporii în echilibru vor avea concentrația $y + dy$.

Bilanțul este:

$$(1 - e)x = de\,(y + dy) + (1 - e - de)\,(x + dx)$$

din care, simplificând, se ajunge la:

$$\frac{de}{1 - e} = -\frac{dx}{y - x} \qquad (134)$$

sau

$$y = x - (1 - e)\frac{dx}{de} \qquad (135)$$

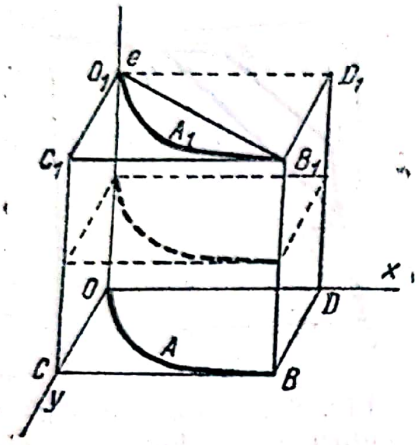


Fig. 70. Suprafața de echilibru la o distilare simplă și treptată.

ecuație similară cu cazul amestecurilor binare, diferența constând doar în faptul că, în acest caz, concentrațiile au mai mult un caracter general, el putându-se raporta atât la componenți individuali, cât și la o grupă oarecare de componenți.

Intr'un sistem de coordonate spațiale (x, y, e) (fig. 70), ecuația (135) reprezintă o suprafață oarecare $OAB B_1 A_1 O_1$, care este locul geometric al curbelor de echilibru al diferitelor grade de distilare (e). Către sfârșitul evaporării, când $e = 1$, ecuația (135) devine $y = x$, reprezentând dreapta $O_1 B_1$, ceeace indică rămânerea unui singur component, cel cu punctul de fierbere mai înalt. Pe suprafața de echilibru este situată și axa de coordonate Oe, unde $y = x = 0$ și, deoarece pentru aceasta $dx/de = 0$, ecuația (135) devine o identitate $y = x$. Celelalte capete ale curbelor de echilibru sunt situate pe dreapta $BB_1 (x = y = 1)$, paralelă cu axa Oe. Și aici $dx/de = 0$ (și această dreaptă este situată pe suprafața de echilibru).

Intersectând suprafața de echilibru cu suprafețe plane paralele la $x0y$ se obțin curbe de echilibru corespunzătoare la diferite grade de distilare, care se succed pe măsura evaporării.

Prin transformarea ecuației (134):

$$\frac{d\,(1 - e)}{1 - e} = \frac{dx}{y - x}$$

și integrare, rezultă:

$$\ln (1 - e) = \int_{x_0}^{x} \frac{dx}{y - x} \qquad (136)$$

unde x_0 este concentrația inițială în fază lichidă a grupei de componenți.

In fig. 71 este reprezentată o suprafață de echilibru pentru distilarea treptată a unui amestec binar benzen-toluen (inițial cu 50% benzen), calculată și construită după teoria sistemelor complexe, în coordonate rectangulare (x, y, e). Starea inițială a acestui sistem este redată de linia frântă

Oab și starea la sfârșitul evaporării este redată pe dreapta O_5b_5. Stările intermediare 1, 2, 3, 4 corespund la valori ale distilatului $e = 0.377$; 0,611; 0,77 și 0,886, și la valori ale concentrațiilor fazelor $x = 0,4$; 0,3; 0,2; 0,1 și $y = 0,624$; 0,51; 0,369 și 0,206. Suprafața este plană. Laturile fiecărei linii frânte sunt situate în plane orizontale și vârfurile lor sunt distribuite pe curba $aa_1a_2a_3a_4a_5$ (punctul a_5 coincide cu O_5). Din această construcție rezultă că, pentru o singură variație de concentrație ($\Delta x = 1$), corespunde o variație multiplă a distilatului ($\Delta e = 0,377$; 0,234; 0,160; 0,115 și 0,114).

β) *Distilare simplă.* Se notează cu:

L — cantitatea inițială în greutate;

x_A — concentrația, în greutate, a amestecului inițial;

e — procentul de distilat, în %.

După evaporare se poate scrie următorul bilanț de materiale pentru componentul volatil:

$$x_A L = (1 - e)\, Lx + eLy, \qquad (137)$$

de unde:

$$e = \frac{x_A - x}{y - x}$$

sau

$$y = \frac{1}{e}\,[x_A - (1 - e)\, x]. \qquad (138)$$

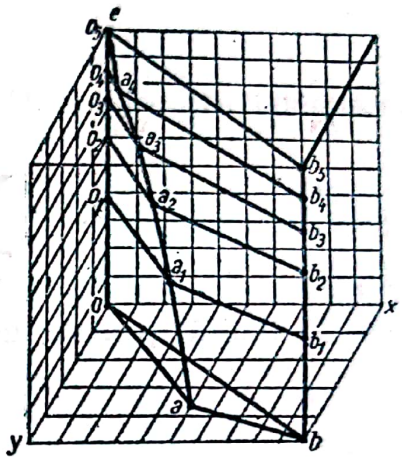


Fig. 71. Amestec binar cu distilare treptată.

Ecuația (137) este analoagă cu ecuația obișnuită a sistemului binar, deosebindu-se de aceasta doar prin interpretarea mai largă a noțiunilor concentrațiilor x_A, x și y.

Determinarea cantității de distilat pentru distilarea simplă a unui amestec complex. Ca și la distilarea simplă de mai sus se poate scrie un bilanț de materiale, în moli, și se deduce valoarea lui e. Pentru o grupă de componenți

$$e = \frac{x_A - x}{y - x} \qquad (139)$$

sau, pentru componenți individuali,

$$e = \frac{\Delta x_A - \Delta x}{\Delta y - \Delta x} \qquad (140)$$

unde x_A se referă la grupă, iar Δx_A se referă la componentul individual. In formulele (139) și (140) x, y, Δx și Δy sunt necunoscute. Pentru a rezolva sistemul trebue să se țină seamă de toți componenții. După legile lui Raoult și Dalton:

$$\Delta y = \frac{P}{p}\,\Delta x$$

care valoare, înlocuită în ecuația (140), duce la:

$$e = \frac{\Delta x_A - \Delta x}{\left(\frac{P}{p} - 1\right)\Delta x}$$

sau

$$\left[e\left(\frac{P}{p} - 1\right) + 1 \right] \Delta x = \Delta x_A.$$

Pentru componentul i se obține :

$$\Delta_i x = \frac{\Delta_i x_A}{1 + e\left(\frac{P}{p} - 1\right)}. \tag{141}$$

Insumând expresiile (141) pentru toți componenții, rezultă :

$$\sum_{i=1}^{i=n} \frac{\Delta_i x_A}{1 + e\left(\frac{P}{p} - 1\right)} = 1 \tag{142}$$

sau, la limită, pentru un număr infinit mare de componenți,

$$\int_0^1 \frac{dx_A}{1 + e\left(\frac{P}{p} - 1\right)} = 1. \tag{143}$$

Ecuațiile (142) și (143) determină valorile distilatului e din complex, în moli. Pentru amestecuri cu mai mult decât trei componenți, ecuația (142) nu se poate rezolva decât prin aproximații succesive. Dându-se presiunea de lucru p, temperatura t și cantitatea de distilat e, pentru o evaporare simplă și deducându-se din tabele $P_1, P_2, \ldots, P_n$, se caută — prin aproximații succesive — pentru care valoare egalitatea este satisfăcută.

Valabilitatea ecuațiilor în cazul unui amestec binar. Egalitatea (142) devine :

$$\frac{x_{A_1}}{1 + e\left(\frac{P_1}{p} - 1\right)} + \frac{x_{A_2}}{1 + e\left(\frac{P_2}{p} - 1\right)} = 1;$$

înlocuind

$$\frac{P_1}{p} - 1 = A \text{ și } \frac{P_2}{p} - 1 = B,$$

rezultă :

$$\frac{x_{A_1}}{1 + eA} + \frac{x_{A_2}}{1 + eB} = 1$$

sau, aducând la numitor comun, și considerând că

$$x_{A_1} + x_{A_2} = 1,$$

se obține

$$eAB = A(x_{A_2} - 1) + B(x_{A_1} - 1)$$

sau

$$eAB = -Ax_{A_1} - Bx_{A_2}$$

de unde:

$$e = -\left(\frac{Ax_{A_1} + Bx_{A_2}}{AB}\right). \qquad (144)$$

Ținând seamă de ecuația (141),

$$\Delta_1 x = \frac{x_{A_1}}{1 + A_e} = \frac{x_{A1}}{1 - \dfrac{A_1 x_{A_1} + Bx_{A_2}}{B}} = \frac{B}{A - B} = \frac{p - P_2}{P_1 - P_2}, \qquad (145)$$

valoare stabilită pentru amestecuri binare (v. ecuația 10), iar

$$\Delta_1 y = \frac{P_1}{p}\,\Delta_1 x.$$

Din această relație rezultă că compoziția fazelor nu depinde de compoziția inițială, ci numai de caracteristicele componenților: Cantitatea de distilat depinde însă și de compoziția inițială.

Valabilitatea ecuațiilor în cazul amestecului ternar. In acest caz, ecuația (142) devine:

$$\frac{x_{A_1}}{1 + e\left(\dfrac{P_1}{p} - 1\right)} + \frac{x_{A_2}}{1 + e\left(\dfrac{P_2}{p} - 1\right)} + \frac{x_{A_3}}{1 + e\left(\dfrac{P_3}{p} - 1\right)} = 1$$

sau, ținând seamă de cele stabilite la amestecuri binare:

$$\frac{x_{A1}}{1 + eA} + \frac{x_{A2}}{1 + eB} + \frac{x_{A3}}{1 + eC} = 1$$

care devine:

$$ABC\,e^2 + [AB(1 - x_{A1}) + AC(1 - x_{A2}) + BC(1 - x_{A3})]\,e + \\ + e + Ax_{A1} + Bx_{A2} + Cx_{A3} = 0 \qquad (146)$$

Ecuația (146) este de gradul al doilea. Valorile găsite pentru concentrațiile componenților după distilare sunt determinate cu ajutorul ecuațiilor:

$$\Delta_i x = \frac{x_{Ai}}{1 + e\left(\dfrac{P_i}{p} - 1\right)} \quad \text{și} \quad \Delta_i y = \frac{P_i}{p}\,\Delta_i x.$$

Exemplu. Un amestec de heptan, nonan și unodecan se distilă, printr'o distilare simplă, prin încălzire până la 160°C, sub presiunea de 760 mm col. Hg.

Alte date	Heptan	Nonan	Unodecan
	1	2	3
Concentrația inițială, ... x_A	0,2	0,3	0,5
Temperatura de fierbere a componenților puri, ... t°C	98,61	149,48	194,5
Presiunea de vapori a componenților puri la 160°C . . . P mm col. Hg	3 450	991	303
Greutățile moleculare, ... M	100	128	156

Să se determine:
— concentrațiile componenților în fazele lichidă și de vapori după distilare;
— cantitatea de distilat.

Se determină inițial valorile lui A, B și C:

$$A = \frac{P_1}{p} - 1 = \frac{3\,450}{760} - 1 = 3{,}54;$$

$$B = \frac{P_2}{p} - 1 = \frac{991}{760} - 1 = 0{,}304;$$

$$C = \frac{P_3}{p} - 1 = \frac{303}{760} - 1 = -0{,}601.$$

Se scrie ecuația (146) sub forma unei ecuații în e:

$$e^2 + \left[\frac{1 - x_{A3}}{C} + \frac{1 - x_{A2}}{B} + \frac{1 - x_{A1}}{A}\right] e + \frac{x_{A1}}{BC} + \frac{x_{A2}}{AC} + \frac{x_{A3}}{AB} = 0,$$

de unde:

$$e = 0{,}375.$$

Cu ajutorul formulei (145) se obțin valorile:

$\Delta_1 x = 0{,}0858$	$\Delta_1 y = 0{,}39$;
$\Delta_2 x = 0{,}2692$	$\Delta_2 y = 0{,}3512$;
$\Delta_3 x = 0{,}645$	$\Delta_3 y = 0{,}2575$;

Condensarea simplă a unui amestec complex. Se notează cu:

L — amestecul inițial, în greutate;
e — fracțiunea de vapori necondensați, după condensare, în moli/mol;
x_A și Δx_A — concentrații molare pentru o grupă și pentru un component din amestecul inițial de vapori până la condensare;
t — temperatura sistemului după condensare, în °C;
P_i — presiunea de vapori a unui component corespunzător temperaturii t, în mm col Hg;
p — presiunea de lucru, în mm col. Hg.
$x_i, y_i = \Delta_i x, \Delta_i y$ — concentrațiile molare ale grupei de componenți și ale componenților individuali în fază lichidă și de vapori, după condensarea parțială a vaporilor.

Se poate scrie, ca și pentru distilarea simplă, un bilanț de materiale:

$$Lx_A = L(1 - e)x + Ley,$$

de unde:

$$e = \frac{x_A - x}{y - x}$$

sau, pentru componenți individuali,

$$e = \frac{\Delta x_A - \Delta x}{\Delta y - \Delta x} \qquad (147)$$

identică cu ecuația (137) pentru distilarea simplă a amestecurilor complexe.

Conform ecuațiilor (142) și (138):

$$\sum_{i=1}^{i=n} \frac{\Delta_i x_A}{1 + e\left(\frac{P_i}{p} - 1\right)} = 1$$

și

$$p = \frac{1}{\frac{\Delta_1 y}{P_1} + \frac{\Delta_2 y}{P_2} + \ldots + \frac{\Delta_n y}{P_n}}.$$

Dacă temperatura vaporilor este mai înaltă decât punctul de condensare, valorile presiunilor de vapori P_1, P_2 ... P_n ale componenților sunt mai ridicate decât la temperatura de condensare și partea dreaptă a formulei (138) devine mai mare decât p, ceeace dovedește că vaporii sunt supraîncălziți. In aceste condiții nu se poate separa un condensat. Dacă temperatura vaporilor este mai joasă decât punctul de condensare, mărimile P_i vor avea valori mai mici și partea dreaptă a ecuației (138) va fi mai mică decât presiunea p.

Exemplu. Un amestec gazos binar propan-*n*-pentan cu $x = 0{,}6$ propan se aduce la presiunea de 4 ata și la temperatura de 30°C. Să se determine cantitatea și caracteristicele condensatului.

Presiunile de vapori ale componenților puri la 30°C sunt: $P_1 = 12{,}1$ ata și $P_2 = 0{,}86$ ata.

$$A = \frac{P_1}{p} - 1 = \frac{12{,}1}{4} - 1 = 2{,}025$$

$$B = \frac{P_2}{p} - 1 = \frac{0{,}86}{4} - 1 = -0{,}785.$$

Cantitatea de gaz rămas rezultă din ecuația (144):

$$e = -\frac{Ax_{A1} + Bx_{A2}}{AB} = -\frac{2{,}025 \cdot 0{,}6 - 0{,}785 \cdot 0{,}4}{-2{,}025 \cdot 0{,}785} = 0{,}566 \text{ moli/mol}$$

iar cantitatea de condensat separat este $1 - e = 0{,}434$ moli/mol,

Concentrațiile componenților în condensat:

$$x_1 = \frac{x_{A1}}{1 + e\left(\frac{P_1}{p} - 1\right)} = \frac{0{,}6}{1 + 0{,}566\left(\frac{12{,}1}{4} - 1\right)} = 0{,}279.$$

Cantitatea de propan în condensat:

$$x_1(1 - e) = 0{,}279 \cdot 0{,}434 = 0{,}121$$

iar pentanul, $0{,}434 - 0{,}121 = 0{,}313$.

Cantitatea condensată din fiecare component este:

$$\text{propan}: \frac{(1 - e)x_1}{x_{A1}} = \frac{0{,}121}{0{,}6} = 0{,}202;$$

$$\text{pentan}: \frac{0{,}313}{0{,}4} = 0{,}782.$$

Exemplu. Un amestec ternar de propan, butan și pentan de concentrație 0,45, 0,3 și 0,25 este supus comprimării până la 4 ata și răcit la 30°C.

Presiunile de vapori ale componenților puri la 30°C sunt: $P_1 = 12{,}1$ ata, $P_2 = 3{,}9$ ata și $P_3 = 0{,}86$ ata.

Să se determine cantitatea de condensat.

$$A = \frac{P_1}{p} - 1 = \frac{12{,}1}{4} - 1 = 2{,}025;$$

$$B = \frac{P_2}{p} - 1 = \frac{3{,}9}{4} - 1 = -0{,}025;$$

$$C = \frac{P_3}{p} - 1 = \frac{0{,}86}{4} - 1 = -0{,}785.$$

Ecuația (146) se reduce la:

$$e^2 - 2\,869\,e + 17{,}82 = 0$$

de unde, cantitatea necondensată $e = 0{,}617$; deci, în condensat va trece:

$$1 - e = 0{,}383.$$

Pentru rectificarea amestecurilor complexe, v. Trebugov „Distilare și Rectificare".

APARATURA INSTALAȚIILOR DE DISTILARE ȘI RECTIFICARE

Tipurile și construcțiile de aparate, folosite în instalațiile de distilare și rectificare depind de o serie întreagă de factori: proprietățile fizice și chimice ale lichidului care se distilă, debitul, temperatura de fierbere a amestecului, presiunea la care se face distilarea și metoda de încălzire.

In fiecare ramură de industrie s'au creat aparate de distilare caracteristice pentru o anumită fabricație.

In acest capitol se vor cerceta caracteristicele comune ale aparaturii de distilare, independent de scopul în care este folosită.

BLAZA DE DISTILARE

Blaza de distilare se folosește în instalații cu acțiune discontinuă; ea servește pentru încărcarea amestecului inițial și pentru punerea în contact cu sursa de căldură, în scopul încălzirii și evaporării. Blaza trebue să aibă o capacitate suficientă pentru a cuprinde șarja inițială, dispozitivul de încălzire și un spațiu de vapori.

Dimensiunile blazei care lucrează discontinuu depind de cantitatea de distilat ce trebue obținută într'un interval de timp, și de periodicitatea operației.

Când cantitatea de amestec care se încarcă deodată este mare, este necesară o blază de dimensiuni mari, chiar dacă distilarea se efectuează în decurs de câteva zile. Blaza de dimensiuni mari prezintă avantajul că, la folosirea

ei, volumul fracţiunilor intermediare, cu compoziţie dată, va fi mult mai mare, pierderile de căldură în mediul ambiant, mai reduse. Pe de altă parte, nu se recomandă să se mărească prea mult dimensiunile blazei, dacă lichidul de distilat îşi schimbă proprietăţile la fierbere îndelungată.

Capacitatea utilă a blazei depinde de comportarea lichidului la fierbere. La distilarea lichidelor care nu spumează, blaza se încarcă aproximativ 3/4 din volumul total. In cazul când lichidul spumează, se încarcă mai puţin, cel mult 2/3 din volumul total.

Incălzirea blazei, în funcţie de temperatura de fierbere a amestecului, se face, fie cu gaze de ardere, fie cu abur indirect.

Blazele încălzite cu gaze de ardere sunt deobicei de trei tipuri : verticale, orizontale şi tubulare. Ele se instalează într'un cuptor prevăzut cu focar. Blaza din fig. 72 este folosită în instalaţiile pentru concentrarea soluţiilor de acid sulfuric.

Blaza verticală este formată dintr'un vas cilindric, prevăzut cu capac şi cu fund bombat, fabricat din fontă sau din tablă de oţel. In acest caz, fundul se fixează adeseori de corpul blazei, prin nituire şi nu prin sudare, deoarece fundul nituit se înlocueşte mai uşor în cazul deteriorării. Uneori se folosesc vase turnate.

Pentru încărcături foarte mari se folosesc blazele orizontale, încălzite cu gaze de ardere. Ele se fac nituite din tablă de oţel şi se instalează în zidăria cuptorului astfel, încât numai 1/3 din suprafaţa lor laterală să vină în atingere directă cu gazele.

Incălzirea lichidului se face şi în ţevi introduse într'o cameră încălzită cu gaze, sau într'un cuptor. Blazele încălzite indirect cu abur sunt prevăzute cu serpentine (fig. 73), cu sistem de încălzire tubulară, sau cu manta (fig. 74). Blazele încălzite cu abur se fac verticale, sau, mai rar, orizontale, de formă cilindrică. Dacă viscozitatea lichidului este mare, ele se prevăd cu agitatoare mecanice.

Independent de construcţie şi de metoda de încălzire, blaza trebue să fie prevăzută cu racorduri pentru încărcarea amestecului de distilat, pentru descărcarea reziduului dela distilare, pentru legătura la spaţiul de vapori din condensator, la distilare simplă, sau la coloana de rectificare, şi cu un sifon pentru scurgerea refluxului din coloană în blază.

Afară de aceasta, blaza mai este prevăzută cu termometre, manometre, sticle de nivel, ventile de siguranţă, vizoare de observaţie, etc. In fig. 75 este reprezentat un cuptor tubular utilizat în loc de blază în industria petroliferă.

CONSTRUCŢIA COLOANELOR

Intr'un regim ideal de funcţionare, contactul dintre vaporii care se ridică în coloană şi lichidul care se scurge în jos trebue să fie atât de intim, încât pe fiecare taler al coloanei să se stabilească un echilibru dinamic între lichid şi vapori.

Apropierea coloanei reale de regimul ideal depinde de construcţia şi de dimensiunile coloanei.

In instalaţiile de rectificare se folosesc următoarele tipuri de coloane :

1) coloana cu talere în formă de sită ;
2) coloana cu talere cu clopote, şi
3) coloana cu umplutură,
4) coloana de construcţie specială.

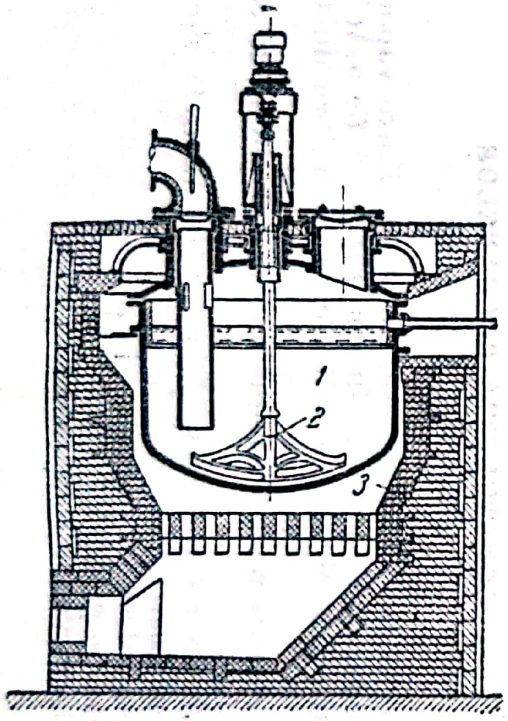


Fig. 72. Blază de distilare, încălzită cu gaze calde:

1 – blază; 2 – agitator; 3 – zidărie pentru înzidirea blazei și formarea focarului.

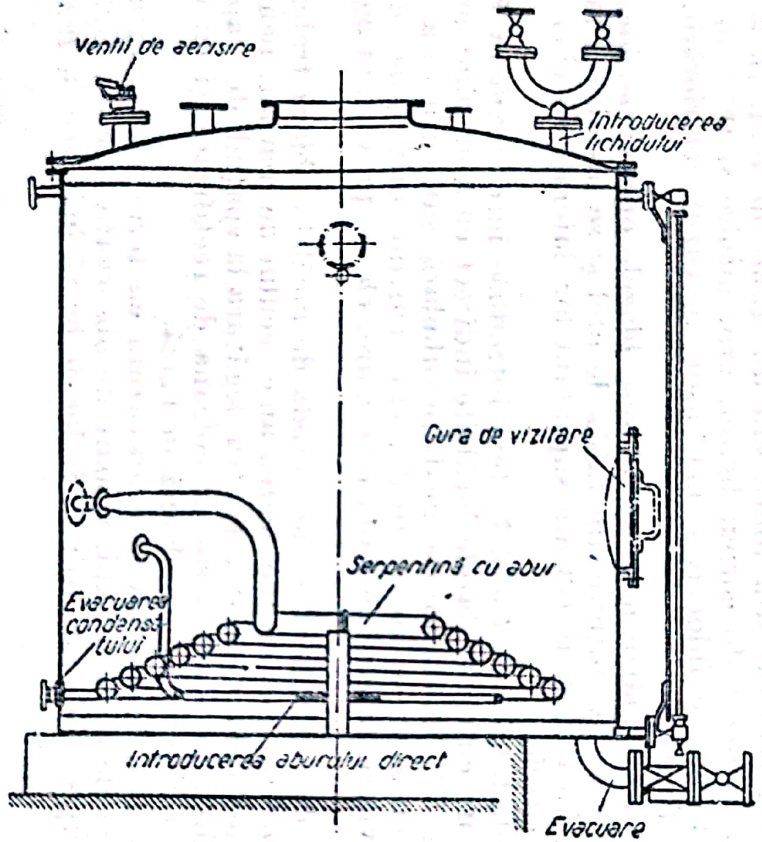


Fig. 73. Blază de distilare, încălzită prin intermediul unei serpentine cu abur.

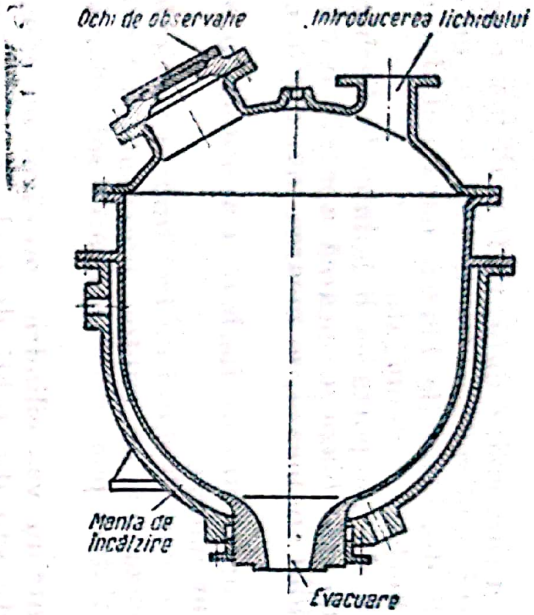


Fig. 74. Blază de distilare, încălzită prin intermediul unei mantale.

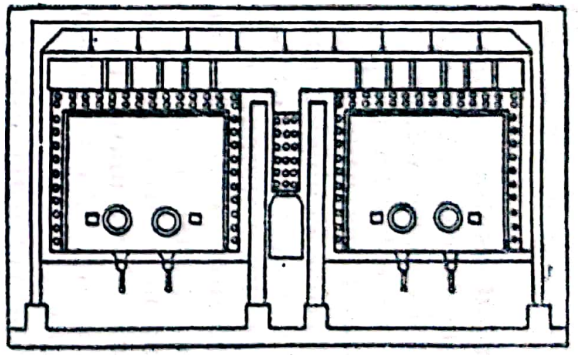


Fig. 75. Cuptor de încălzire cu țevi (tubular),

1. Coloana cu talere în formă de sită

Acestă coloană este formată dintr'un corp cilindric vertical *1* (fig. 76), prevăzut cu talerele *2*, în care sunt practicate orificii repartizate uniform pe toată suprafaţa talerului. Diametrul orificiilor, distanţa dintre acestea şi distanţa între talere depind de proprietăţile amestecului care se fracţionează. Ca valori medii se pot indica:

Diametrul orificiilor: 1 — 3 mm.

Distanţa între centrele a două orificii: 4 — 12 mm.

Distanţa între talere: 150 — 200 mm. Randamentul talerului în formă de sită creşte pe măsură ce se micşorează diametrul orificiilor.

Vaporii care se ridică de pe talerele inferioare trec prin orificii, în timp ce presiunea acestor vapori împiedică lichidul să se scurgă prin orificii. Presiunea şi viteza vaporilor care trec prin coloană trebue să fie suficiente pentru a învinge presiunea stratului de lichid de pe fiecare taler.

Pentru a asigura scurgerea lichidului, fiecare taler este prevăzut cu un tub deversor *3*, al cărui capăt inferior este cufundat în lichidul de pe taler. Capătul superior poate fi chiar la faţa superioară a talerului, sau mai înalt decât talerul, şi, în acest caz, îndeplineşte şi rolul de regulator de nivel.

In jurul fiecărui deversor se găseşte câte un prag regulator de nivel *4*.

Dacă viteza vaporilor este prea mică, lichidul ar putea să treacă prin orificii şi contactul lui cu bulele de vapori ar fi defectuos (scădere a randamentului). Pentru a înlătura acest inconvenient, cele mai multe coloane de acest gen sunt prevăzute cu regulatoare automate de încălzire şi, deci, şi de vapori. Coloanele nu funcţionează bine decât la o viteză determinată şi schimbarea vitezei provoacă totdeauna perturbaţii.

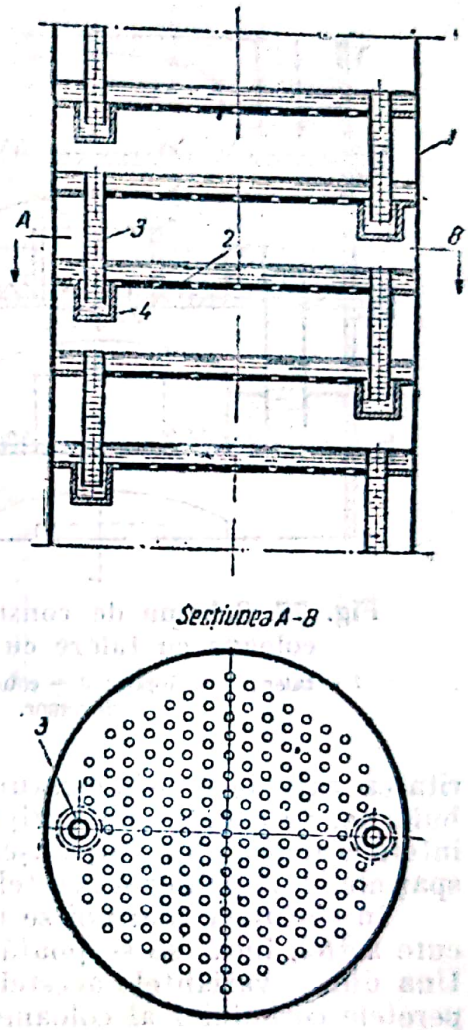


Fig. 76. Coloană cu talere în formă de site:
1 — corpul coloanei; *2* — talere în formă de site; *3* — deversor; *4* — regulator de nivel.

Instalarea coloanelor trebue făcută cu multă atenţie, deoarece orice abatere a talerului dela poziţia orizontală face ca grosimea lichidului să fie neuniformă pe toată suprafaţa. Unul dintre avantajele tipului de coloană descris este uşurinţa cu care se poate goli ceeace rămâne nedistilat. In acest scop este suficient să se oprească încălzirea blazei.

2. Coloana cu talere cu clopote

Cel mai răspândit tip de coloană este coloana cu talere cu clopote (fig. 77). Pe fiecare taler *1* sunt unul sau mai multe clopote *2*, după mărimea coloanei. Clopotele sunt aşezate deasupra unei conducte de vapori *3*, pentru a dirija

vaporii astfel, încât să străbată lichidul. Lichidul trece dela un taler superior la un taler inferior printr'unul sau prin mai multe deversoare *4*.

Există multe feluri de talere cu clopote, care se deosebesc unul de altul prin forma și așezarea clopotelor, prin materialul din care sunt construite, prin forma și așezarea deversoarelor.

Talerele sunt făcute deobicei din plăci de oțel ștanțate după forma coloanei, prevăzute cu găuri pentru deversoare și cu conducte de vapori. Legarea talerelor de pereții coloanei se face, în majoritatea cazurilor, prin legături demontabile; talerele se fixează, cu ajutorul unor buloane, de console de sprijin sau de inele de oțel cornier, sudate pe pereții interiori ai coloanei. După așezarea strict orizontală a talerelor se face etanșarea spațiului dintre taler și peretele coloanei, cu șnur de asbest și silicat de sodiu, etc.

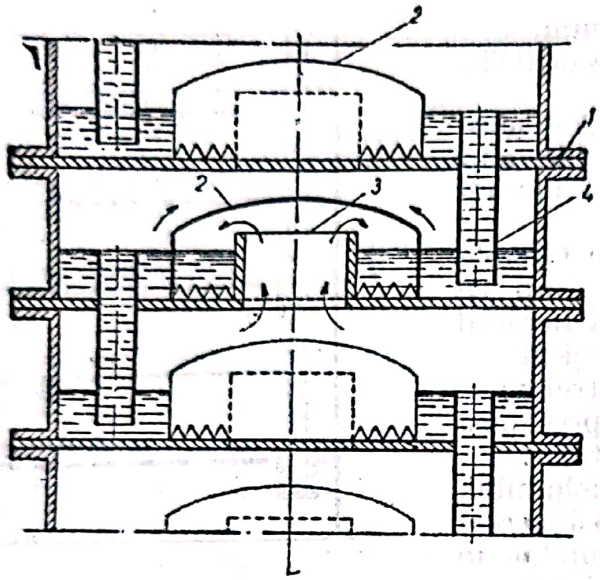


Fig. 77. Schema de construcție a unei coloane cu talere cu clopote:
1 — taler; *2* — clopot; *3* — conductă de vapori; *4* — deversor.

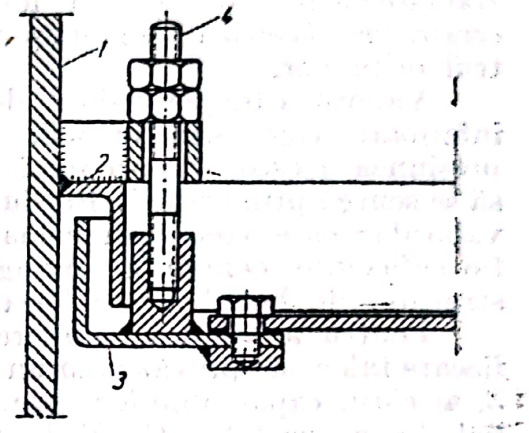


Fig. 78. Fixarea unui taler de corpul coloanei:
1 — corpul coloanei; *2* — inelul de sprijin; *3* — taler; *4* — prezon.

In coloanele mai noi se tinde ca legătura între taler și coloană să se execute astfel, încât să se poată face ușor reglarea poziției talerului în coloană. Una dintre variantele acestei construcții este cea reprezentată în fig. 78. De peretele corpului *1* al coloanei se sudează inelul *2*, care formează cu talerul *3* o închidere hidraulică. Talerul *3* se instalează exact la nivelul dorit, cu ajutorul prezoanelor *4*. Acest mod de legare a talerului este relativ complicat și nu poate fi folosit pentru coloane care lucrează cu agenți chimici corozivi.

Clopotele care se instalează pe talere sunt rotunde, hexagonale, pătrate, triunghiulare, ovale, etc.

Fig. 79 reprezintă câteva construcții mai răspândite de clopote rotunde de oțel. Pe marginile îndoite ale orificiului talerului *1* (fig. 79, *a*) se sudează conducta de vapori *2*. La partea superioară a conductei se sudează o placă transversală *3*, de care, la rândul său, este sudat bulonul *4*. Clopotul, ștanțat din tablă de oțel cu grosimea de 1,5 — 2 mm, se instalează la înălțimea necesară, pe o piuliță, și se fixează cu o a doua piuliță. Construcția este demontabilă. In fig. 79, *b* este reprezentată construcția unui alt clopot de oțel, demontabil. Conducta de vapori *2* se vâltuește în taler *1*. Clopotul *3* se fixează cu ajutorul bulonului *4* și al ancorei *5*, între taler și conducta de vapori.

In fig. 79, *c* este reprezentată construcția unui clopot crenelat, fixat direct pe taler.

O construcție interesantă de clopot plat este cea din fig. 80. Înălțimea clopotului nu diferă aproape deloc de înălțimea crenelurilor. Clopotul nu are o conductă de vapori și diametrul lui corespunde orificiului pentru trecerea

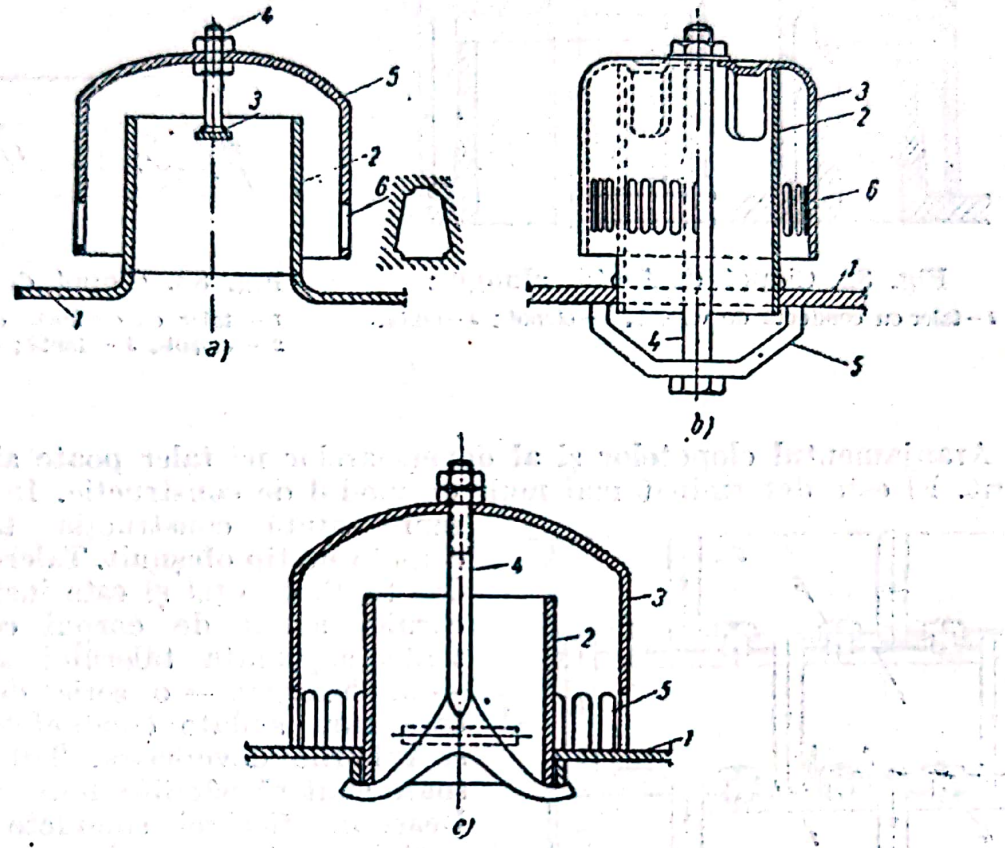


Fig. 79. Construcții de clopote de oțel:
a) 1 — taler; 2 — conductă de vapori; 3 — placă transversală; 4 — bulon; 5 — clopot; 6 — creneluri; *b)* 1 — taler; 2 — conductă de vapori; 3 — clopot; 4 — bulon; 5 — ancoră; 6 — creneluri; *c)* 1 — taler; 2 — conductă de vapori; 3 — clopot; 4 — ancoră; 5 — creneluri.

vaporilor de pe taler. In acest caz se menține pe taler un strat de lichid, care acoperă clopotele, îmbunătățind astfel contactul dintre vapori și lichid. Lipsind conducta de vapori, se micșorează pierderea de presiune și se realizează o economie de metal. Talerele cu clopote de acest tip au o funcționare continuă la debite și viteze mari, dar funcționează neregulat, în cazul când viteza vaporilor scade.

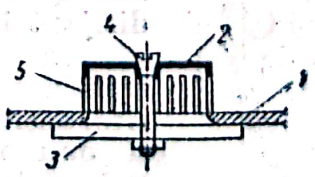


Fig. 80. Construcția unui clopot plat:
1 — taler; 2 — clopot; 3 — placă de strângere; 4 — bulon de strângere; 5 — creneluri.

In fig. 81 este reprezentată construcția unui clopot rotund, turnat din fontă. Clopotul *1* se fixează direct de talerul *2*, cu ajutorul unor prezoane *3*.

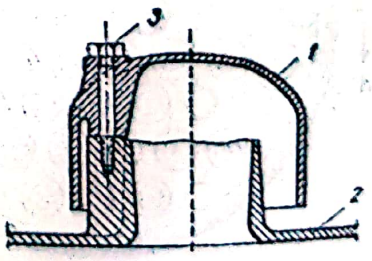


Fig. 81 Clopot de fontă:
1 — clopot; 2 — taler; 3 — prezon.

In fig. 82 este reprezentată construcția unui clopot oval, alungit.

In fig. 83 este reprezentată construcția unui clopot de cupru, fixat pe un taler de cupru. In acest exemplu, clopotul este fixat rigid de taler, prin nituri. Conducta de vapori face corp comun cu talerul și are o secțiune tronconică.

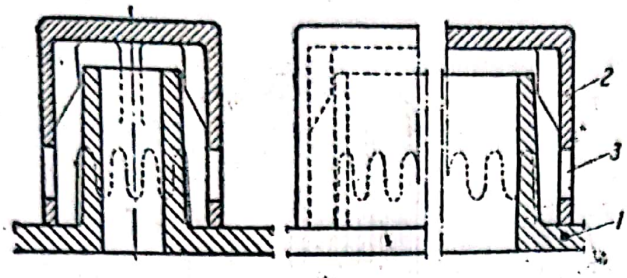


Fig. 82. Clopot de fontă, alungit:
1 — taler cu conductă de vapori; 2 — clopot; 3 — fantă.

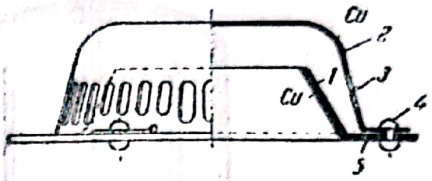


Fig. 83. Clopot de cupru:
1 — taler cu conductă de vapori; 2 — clopot; 3 — fantă; 4 — nituri.

Aranjamentul clopotelor și al deversoarelor pe taler poate să fie foarte diferit. El este determinat mai mult de modul de construcție. In fig. 84 este reprezentată construcția talerelor cu clopote de tip obișnuit. Talerul este tăiat din tablă de oțel și este instalat pe un cornier sudat de corpul coloanei. Pe toată suprafața talerului sunt așezate — în hexagon — o serie de orificii în care sunt sudate conductele de vapori și tuburile deversoare. Tuburile deversoare sunt răspândite uniform pe taler. Deasupra fiecărei conducte de vapori sunt instalate clopotele.

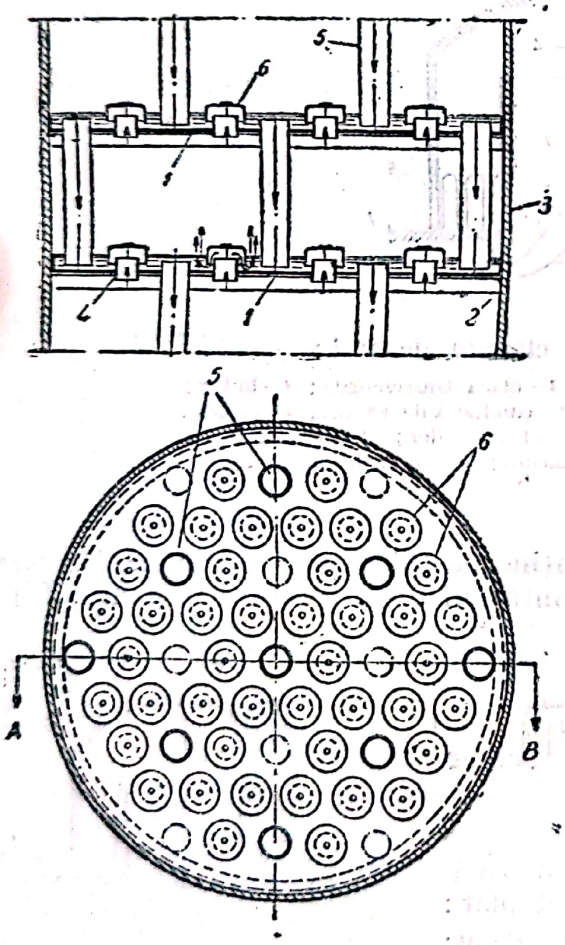


Fig. 84. Construcția unui taler cu clopte de oțel:
1 — taler; 2 — cornier; 3 — corpul coloanei; 4 — conducte de vapori; 5 — deversoare; 6 — clopote.

Alte construcții de talere sunt reprezentate în fig. 85. In construcțiile din fig. 85, *a* și 85, *b* se urmărește să se dea lichidului pe taler o mișcare circulară.

In celelalte scheme sunt date și alte tipuri de construcții la care se utilizează clopote circulare sau dreptunghiulare și la care mișcarea lichidului este dirijată într'un anumit sens.

In industrie, coloanele cu talere sunt mult mai răspândite decât cele cu site, deși acestea din urmă sunt mai ieftine și dau uneori randament mai mare. Coloanele cu site funcționează însă în bune condiții numai într'un interval îngust de debite. La o viteză a vaporilor sub 0,1 m/s, în talerele cu site, lichidul se scurge prin orificiile acestora.

Un avantaj important al talerelor cu clopote constă în insensibilitatea la variația de debit. Talerele în formă de site sunt inferioare celor cu clopote

şi în ce priveşte limita superioară a debitului, deoarece, la debite mari, pierderea de presiune este mult mai mare decât la talerele cu clopote.

Desavantajul principal al talerelor cu clopote constă în marea sensibilitate faţă de impurităţile şi reziduurile care se formează la distilarea substanţelor ce cristalizează şi care astupă orificiile talerului. In talerele cu clopote se poate evita creşterea rezistenţei şi înfundarea coloanei, prin alegerea justă a secţiunilor utile pentru trecerea vaporilor prin clopote.

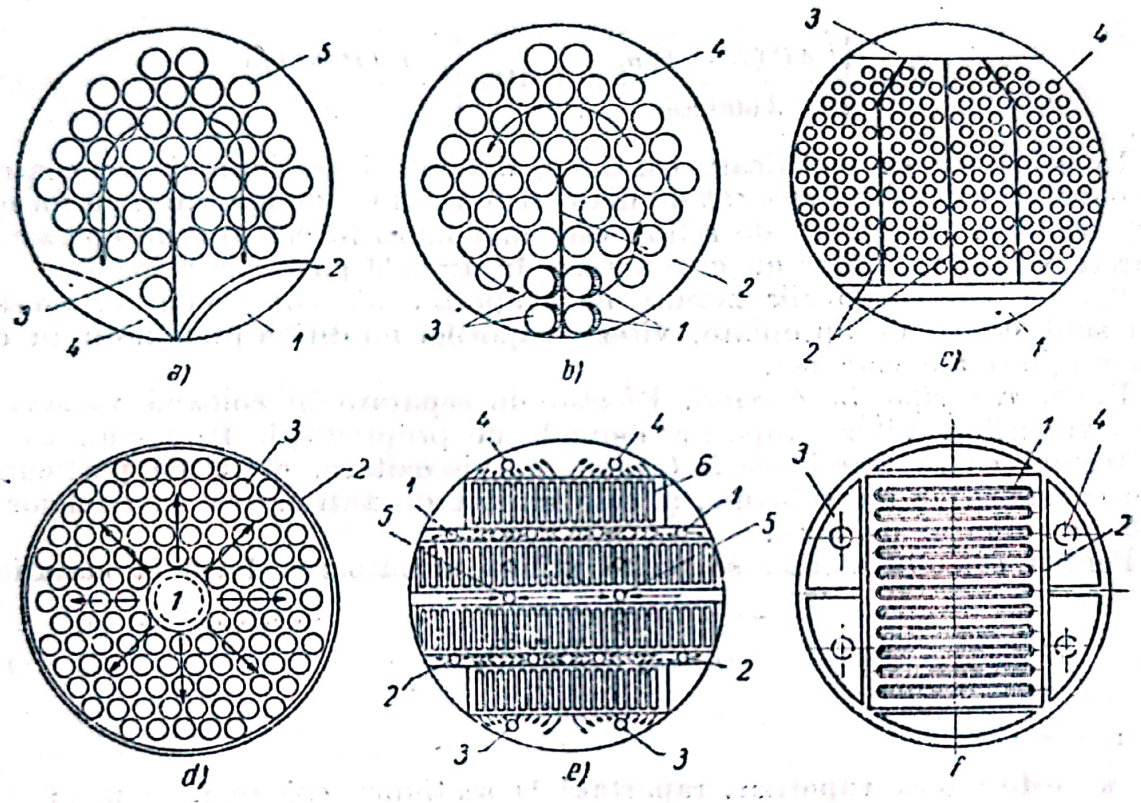


Fig. 85. Scheme de construcţie a talerelor cu clopote:

a) *1* — segment la intrarea refluxului; *2* — perete de nivel; *3* — perete despărţitor transversal; *4* — segment de scurgere; *5* — clopote.; *b)* *1* — ţevi pentru introducerea lichidului de alimentare de pe talerul imediat superior; *2* — perete despărţitor transversal; *3* — scurgeri; *4* — clopote; *c)* *1* — segment la intrarea lichidului; *2* — perete despărţitor; *3* — segment de scurgere; *4* — clopote; *d)* *1* — introducerea lichidului de pe talerul superior; *2* — scurgere pentru lichid de pe taler; *3* — clopote; *e)* *1, 2* — intrarea lichidului; *3, 4, 5* — deversoare; *6* — clopote dreptunghiulare; *f)* *1* — clopote dreptunghiulare; *2* — perete de nivel; *3* — scurgerea lichidului; *4* — deversor.

a) Dimensiunile coloanelor cu talere cu clopote.

Diametrul coloanelor de rectificare se calculează cu ajutorul formulei debitului

$$V = \frac{\pi d^2}{4} w.$$

Volumul vaporilor care se ridică în coloană într'o secundă este:

$$V = \frac{P(R+1)v_s}{3\,600} \qquad (148)$$

unde:

V este volumul de vapori care se ridică în coloană, în m^3/s;
d — diametrul interior al coloanei, în m;
w — viteza liniară a vaporilor, în m/s;
P — cantitatea de distilat, în kg/h;
R — cantitatea de reflux, în moli/mol produs;
v_s — volumul specific al vaporilor, în m^3/kg.

Diametrul coloanei este:

$$d = \sqrt{\frac{4P(R+1)v_s}{3\,600\,\pi w}} \cong 0{,}0188\sqrt{\frac{P(R+1)v_s}{w}}. \qquad (149)$$

In coloanele de rectificare continue, diametrul secțiunii de concentrare a coloanei se calculează separat de diametrul secțiunii de epuizare, cu formula (149), deoarece cantitatea de reflux este mai mare în coloana de epuizare și deoarece viteza vaporilor nu este aceeași în ambele părți ale coloanei.

Practic, când căldurile latente de evaporare ale componenților amestecului sunt destul de apropiate, viteza vaporilor nu diferă prea mult în cele două secțiuni ale coloanei.

Viteza vaporilor în coloană. Efectul de separare în coloană variază cu viteza vaporilor. Viteza vaporilor depinde de proprietățile fizico-chimice ale amestecului ce se fracționează (densitate, viscozitate, etc.), de particularitățile constructive ale coloanei, și este limitat de antrenarea particulelor de lichid în curentul de gaze.

Pentru calculul vitezei se poate utiliza următoarea formulă empirică:

$$w = k_v\sqrt{\frac{\gamma_1 - \gamma_2}{\gamma_2}}, \qquad (150)$$

unde:

w este viteza vaporilor, raportată la secțiunea coloanei, în m/s;
γ_1 — greutatea specifică a lichidului (la temperatura din coloană);
γ_2 — greutatea specifică a vaporilor (la temperatura și presiunea din coloană), calculată aplicând legea gazelor perfecte;
k_v — constantă care depinde de materiale și de construcția talerului, având valorile date în tabela 1.

Tabela 1

Valori aproximative pentru k_v

Distanța dintre talere mm	Grosimea stratului de lichid deasupra dinților clopotelor			
	12 mm	25 mm	50 mm	75 mm
150	0,006—0,012	—	—	—
300	0,027—0,033	0,021—0,027	0,015—0,021	—
450	0,045	0,043	0,037	0,027
600	0,056	0,053	0,049	0,046
750	0,06	0,056	0,055	0,053
900	0,063	0,06	0,058	0,056

Pentru hidrocarburi, constanta k_v faţă de distanţa dintre talere poate fi exprimată prin următoarea relaţie:

$$k_v = \sqrt{0{,}014\,\gamma - 0{,}0034} \qquad (151)$$

O altă formulă empirică pentru calculul vitezei vaporilor în coloană este:

$$w = C\,\gamma_2\,n \qquad (152)$$

unde C şi n sunt constante, funcţie de distanţa dintre talere (tabela 2).

Greutatea specifică γ_2 se ia în kgf/m³.

Exemplu. Să se determine viteza vaporilor într'o coloană cu talere pentru distilarea gazolinei, lucrând cu următoarele caracteristice:

— Presiunea în coloană: 1 Atm.

— Temperatura medie în coloană: 121°C.

— Greutatea moleculară medie a vaporilor: 100.

— Greutatea specifică a lichidului la 121°C: $\gamma_1 = 0{,}650$ kgf/dm³.

— Distanţa dintre talere: 500 mm.

— Grosimea stratului de lichid deasupra dinţilor: 50 mm.

— k_v după tabela 1: 0,041.

—Moli vapori/kg: 10 moli/kg.

Volumul molecular la 1 ata şi 121°C = 22,4 [(2) + 273]/273 = = 33,3 l/mol.

Tabela 2

Valorile lui C şi n, funcţie de distanţa dintre talere

Distanţa dintre talere mm	C	n
500	1,14	—0,465
400	1,1	—0,47
300	1,02	—0,49
200	0,82	—0,545
150 şi $\gamma_2 > 0{,}2$ kgf/m³	0,62	—0,49
135 şi $\gamma_2 > 0{,}2$ kgf/m³	0,54	—0,425

Volumul specific al vaporilor: (8)·(9) = 323 l/kg.

Greutatea specifică a vaporilor: $\gamma_2 = 0{,}0031$ kgf/l.

Viteza vaporilor: 0,6 m/s.

In general, viteza limită a vaporilor, admisibilă în coloană, trebue să fie puţin mai mică decât viteza corespunzătoare fenomenului de înnecare a coloanei, în care curentul ascendent de vapori împiedică scurgerea lichidului de pe talere şi regimul de funcţionare se desechilibrează parţial sau complect.

In coloanele care lucrează la presiunea atmosferică, viteza vaporilor variază deobicei între 0,3 şi 0,6 m/s; această viteză este în directă legătură cu viteza în fantele clopotelor, care, conform multor cercetări, trebue aleasă între 3 şi 6 m/s.

Distanţa dintre talere. Alegerea distanţei dintre talere determină înălţimea totală a coloanei de rectificare.

Distanţa dintre talere este unul dintre factorii principali care influenţează randamentul coloanei. Această distanţă trebue astfel aleasă, încât antrenarea particulelor de lichid, de către vapori, de pe talerul inferior pe talerul superior, să fie redusă la minimum. Antrenarea creşte cu micşorarea distanţei dintre talere.

Scanned with OKEN Scanner

Coloanele adăpostite în interiorul clădirilor au deobicei distanța între talere de 100—300 mm. Micșorarea distanței dintre talere implică micșorarea vitezei vaporilor, și, deci, mărirea diametrului.

Coloanele din industria petrolieră sunt neadăpostite. Ele trebue să aibă posibilitatea de vizitare pe fiecare taler. Aceste coloane se fac, deobicei, cu distanța între talere de peste 500 mm.

La dimensionarea coloanelor de rectificare se va ține seamă că, pentru același debit, trebue să se construiască o coloană al cărei preț de cost să fie cât mai mic.

Diametrul unei coloane ar putea fi redus, mărind viteza vaporilor. Mărind însă viteza vaporilor, va trebue mărită distanța dintre talere și deci se va mări și înălțimea coloanei.

Se pune problema să se determine greutatea minimă a coloanei în funcție de diametru și de înălțime [1]). Greutatea coloanei este suma greutăților cilindrului, talerelor și capacelor coloanei. Fără să se facă o eroare prea mare se poate considera greutatea unui capac egală cu a unui taler, iar un taler, cu toate elementele lui, poate fi considerat un disc cu secțiunea coloanei având o grosime echivalentă.

Considerând coloana cu N talere, deci $N-1$ spații între talere, și considerând, pentru partea superioară, două distanțe între talere, și, pentru partea inferioară, trei distanțe între talere, în cazul greutății minime a coloanei se obține următoarea relație între elemente:

$$h = 0{,}485\,(N+4) + \frac{\delta K_a^2\,(N+2)}{DP^2}, \qquad (153)$$

unde:

h este înălțimea coloanei, în m;
D — diametrul coloanei, în m;
N — numărul de talere;
P — presiunea din coloană, în kgf/cm²;
K_a — rezistența admisibilă a materialului din care este construită coloana, în kgf/cm²;
δ — grosimea echivalentă a talerului, în m.

Trebue să se stabilească însă dacă valorile înălțimii și diametrului, deduse din relația (153), sunt practice și nu reprezintă numai limita economică teoretică.

Pentru a se putea trage concluzii trebue să se urmărească variația greutății, calculată după ecuația (154):

$$\frac{G}{\gamma_m} = \pi\, D\, h\, s + \frac{\pi(N+2)D^2\delta}{4}, \qquad (154)$$

unde:

G este greutatea coloanei, în kg;
s — grosimea peretelui coloanei, în m;
γ_m — greutatea specifică a materialului, în kgf/m³.

$$s = \frac{PD}{2K_a} + 0{,}001.$$

Pentru o coloană economică, atât din punctul de vedere al investiției, cât și din punctul de vedere al consumului de energie (căldură), trebue să se ia în considerație problema refluxului. Refluxul este cu atât mai aproape de

cel minim, cu cât numărul de talere este mai mare. In această considerație trebue să se introducă eficacitatea operației de separare,

b) **Calculul talerelor cu clopote.** Calculul secțiunii libere a conductelor pe taler se face după viteza admisibilă a vaporilor. Deobicei, suprafața totală a secțiunii transversale a tuturor conductelor de vapori pe taler reprezintă 10—20% din suprafața utilă a coloanei.

Notând :

f — raportul dintre secțiunea totală a conductelor de vapori și secțiunea utilă a coloanei ;

D — diametrul coloanei, în m ;

d_v — diametrul conductei de vapori, în m ;

n — numărul conductelor de vapori,

se obține, relația :

$$d_v = \sqrt{\frac{fD^2}{n}}. \qquad (155)$$

Deobicei, diametrul conductei de vapori se alege între 50 și 100 mm, când conducta este rotundă, sau între 35 și 150 mm când conducta este dreptunghiulară. Pentru conducte circulare numărul de conducte de vapori este :

$$n = f\frac{D^2}{d_v^2}. \qquad (156)$$

Construcția clopotului se face pe baza principiului că viteza vaporilor la trecerea lor prin clopot este constantă. Pe această bază se calculează clopotele de orice formă.

Diametrul clopotului circular se determină considerând secțiunea conductei de vapori egală cu secțiunea liberă a clopotului, care este o secțiune inelară între suprafața exterioară a conductei de vapori și suprafața interioară a clopotului :

$$d_i = \sqrt{d_v^2 + d_{ve}^2} \qquad (157)$$

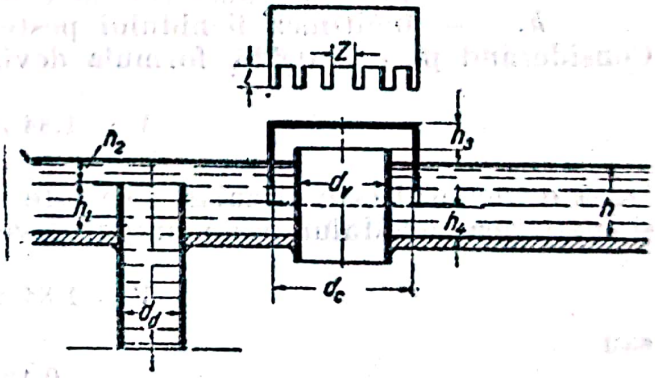


Fig. 86. Elementele principale ale unui taler ;

d_v este diametrul conductei de vapori, în m ;

d_c — diametrul clopotului, în m ;

z și l — lățimea și înălțimea fantelor clopotului, în m ;

d_d — diametrul tubului deversor, în m ;

h_1 — înălțimea pragului de deversare deasupra talerului, în m ;

h_2 — înălțimea lichidului deasupra pragului deversor în m ;

h_3 — distanța dintre capătul conductei de vapori și clopot, în m ;

h_4 — înălțimea conductei de vapori deasupra talerului, în m ;

Secțiunea totală a fantelor clopotului trebue să fie egală cu secțiunea transversală a conductei de vapori. Alegând lățimea fantelor z (deobicei 4—8 mm) și înălțimea fantelor l (deobicei 25—50 mm $< h$), numărul fantelor va fi :

$$n_1 = \frac{\pi D^2 f}{n z l} = \frac{\pi d_v^2}{z l}. \qquad (158)$$

Distanța dintre capătul conductei de vapori și clopot se găsește din condiția de egalitate între secțiunea transversală a conductei de vapori și secțiunea prin care trec vaporii în clopot. Secțiunea de trecere are forma unui cilindru cu diametrul d_v și înălțimea h_3, de unde:

$$\frac{\pi d_v^2}{4} = \pi d_v h_3 \qquad (159)$$

sau

$$h_3 = \frac{d_v}{4}.$$

Dimensiuni pentru deversor. Curgerea lichidului de pe un taler pe altul se face prin deversoare, după principiul curgerii lichidelor peste baraje. Cantitatea de lichid, exprimată în m^3, care curge în unitatea de timp (s), este:

$$V = \frac{2}{3} p h_2 c \sqrt{2gh_2}, \qquad (160)$$

unde:

p este perimetrul deversorului pe care se scurge lichidul, în m;
c — un coeficient de debit, care înglobează toate corecțiile necesare pentru ca formula debitului să fie aplicabilă la cazurile practice (deobicei între 0,60 și 0,65).
h_2 — înălțimea lichidului peste pragul deversor, în m.

Considerând pe $c = 0{,}623$, formula devine:

$$V = 1{,}84\, p \sqrt{h_2^3}. \qquad (161)$$

Dacă deversorul este circular, se poate stabili o relație între diametru, debit și înălțimea lichidului peste pragul deversor:

$$V = 1{,}84\, \pi\, d_d \sqrt{h_2^3} \qquad (162)$$

sau

$$d_d = \frac{0{,}18\, V}{\sqrt{h_2^3}}. \qquad (163)$$

La un diametru dat al conductei se poate calcula înălțimea lichidului peste pragul deversor:

$$h_2 = \sqrt[3]{\frac{0{,}03\, V^2}{d_d^2}}. \qquad (164)$$

Înălțimea deversorului peste taler se calculează pe baza relației:

$$h_1 = h - h_2 \qquad (165)$$

în care h este înălțimea lichidului deasupra talerului, care trebue să fie astfel aleasă, încât să se asigure o închidere hidraulică a talerului.

La construirea coloanelor de rectificare trebue să se ia în considerație rezistența hidraulică, care duce la o diferență de presiune între baza și vârful coloanei. Această diferență va fi cu atât mai mare, cu cât numărul talerelor în coloană este mai mare și cu cât nivelul lichidului pe fiecare taler este mai înalt.

Scanned with OKEN Scanner

3. Coloane cu umplutură

In tehnica rectificării sunt răspândite şi coloane care, în loc de talere, sunt umplute cu un material solid oarecare, în bucăţi de diferite dimensiuni, sau cu material special cu formă definită.

Umplutura este cel mai important element al acestor coloane. Ea îndeplineşte acelaşi rol pe care-l au talerele într'o coloană obişnuită, adică face un contact cât mai intim între lichidul care coboară şi vaporii care se ridică în coloană.

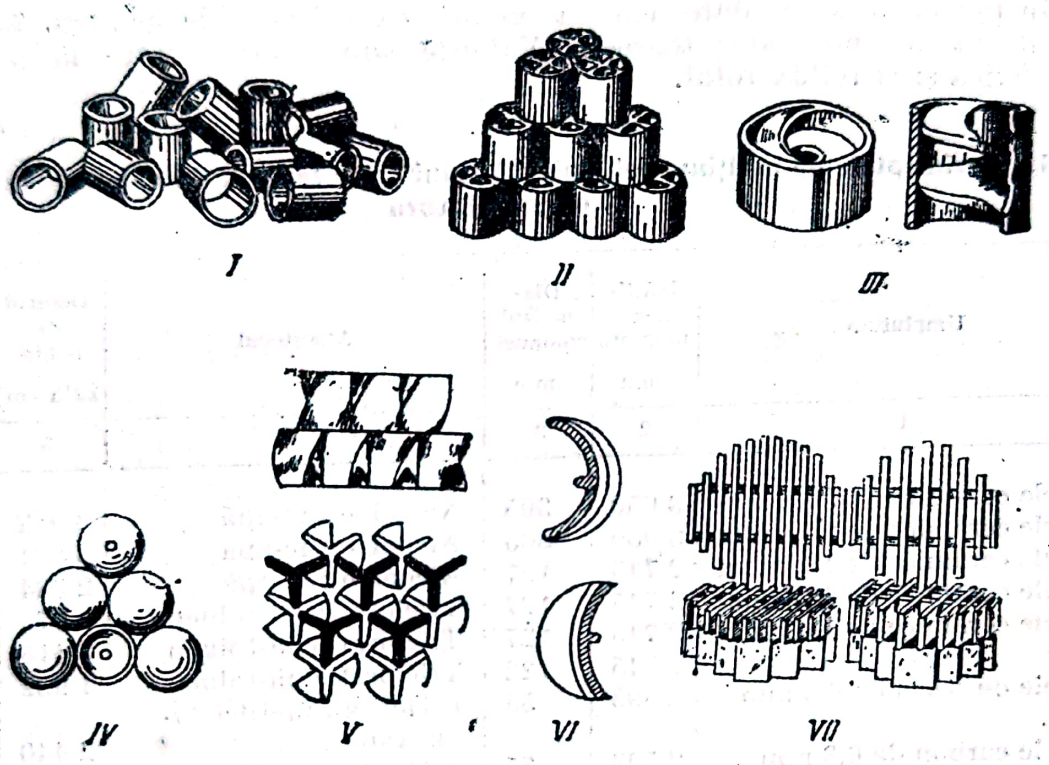


Fig. 87. Tipuri de umpluturi:
I — inele aşezate neregulat; *II* — inele cu despărţituri aşezate regulat; *III* — inele cu forme de spirală; *IV* — bile; *V* — umplutură în formă de elice; *VI* — umplutură în formă de şea; *VII* — umplutură în formă de grătar.

Pentru ca o umplutură să fie bună trebue să lase în coloană un spaţiu mare neocupat şi să reţină în coloană o cantitate de lichid cât mai mică.

Câteva tipuri de umpluturi sunt redate în fig. 87. Dintre materialele de umplutură cele mai folosite sunt: inele Raschig de diferite mărimi şi de diferite materiale, sfere de diferite mărimi şi de diferite materiale, diferite tipuri de lanţuri, spirale, etc.

a) **Dimensiunile coloanelor cu umplutură.** *Diametrul* coloanelor de distilare cu materiale de umplutură este determinat de cantitatea de vapori şi de lichid care trebue să circule prin coloană, şi de viteza de înaintare admisă. In special trebue să se observe să nu se producă înnecări sau dirijarea curgerii lichidului printr'o anumită parte a coloanei şi ridicarea vaporilor prin altă parte. Cu mărirea diametrului apare tendinţa ca lichidul să se scurgă pe lângă peretele coloanei, iar vaporii să se ridice pe la mijlocul coloanei, fără să se facă un contact intim între lichid şi vapori.

Înălțimea. Determinarea înălțimii coloanei cu materiale de umplutură este legată de numărul de talere teoretice, necesare pentru ca să se realizeze separarea, cum și de o serie de date experimentale.

Determinarea numărului de talere teoretice se face prin metodele obișnuite. Trecerea dela numărul de talere, teoretice la înălțimea coloanei cu materiale de umplutură, se face cu ajutorul determinării experimentale a înălțimii echivalente unui taler teoretic.

Valoarea înălțimii echivalente a unui taler teoretic depinde de o serie de factori: caracteristicele umpluturii, caracteristicele coloanei, caracteristicele amestecului de separat, reflux, etc.

In tabela 3 sunt date câteva valori experimentale pentru înălțimea echivalentă a unui taler teoretic. Valorile sunt determinate la presiunea atmosferică și la reflux total.

Tabela 3

Valori experimentale de înălțime echivalentă unui taler teoretic la coloane de distilare cu umplutură

Umplutura	Înălțimea umplută mm	Diametrul coloanei mm	Amestecul	Debitul de lichid kg/h · m²	Înălțimea echivalentă mm
1	2	3	4	5	6
Inele ceramice de 50,8 mm	3 050	305	Alcool etilic-apă	3 982	671
Inele ceramice de 25,4 mm	3 050	305	Alcool etilic-apă	3 831	366
Inele ceramice de 12,7 mm	2 745	127	Alcool etilic-apă	2 684	305
Inele ceramice de 12,7 mm	2 745	127	Tricloretilenă-toluen	976	442
Inele ceramice de 12,7 mm	2 745	127	Tricloretilenă-toluen	3 416	381
	2 745	122	Tricloretilenă-toluen	1 952	396
Inele de sticlă de 6,3 mm	2 593	55	*n*-Heptan-metilciclohexan	2 440	1525
Inele carbon de 6,3 mm	2 593	55	*n*-Heptan-metilciclohexan	732	150
Inele carbon de 6,3 mm	2 593	55	*n*-Heptan-metilciclohexan	1 220	140
Inele carbon de 6,3 mm	2 593	55	*n*-Heptan-metilciclohexan	1 708	122

Eficacitatea umpluturilor. S'a constatat că eficacitatea umpluturilor este proporțională cu numărul care se obține prin înmulțirea suprafeței active pe centimetrul cub de umplutură cu procentul spațiului liber:

$$e = k \frac{S \times \%\ \text{spațiu liber}}{100}. \qquad (166)$$

Funcționarea coloanei. Funcționarea coloanei cu umplutură depinde de viteza lichidului și a vaporilor și de mărimea și forma umpluturii. Cu cât dimensiunile umpluturii sunt mai mici, cu cât forma lor este mai complexă și cu cât viteza vaporilor este mai mare, cu atât refluxul se va scurge mai încet prin umplutură, durata de contact între lichid și vapori va fi mai mare și efectul de separare mai bun.

Scanned with OKEN Scanner

Prin mişcarea vaporilor de jos în sus se naşte o forţă de frecare, care creşte pe măsura creşterii vitezei. Această forţă de frecare poate să crească până la o valoare care să echilibreze forţa de gravitaţie a lichidului ce se scurge. Când viteza depăşeşte această valoare, lichidul nu mai poate trece în jos, ci este antrenat cu vaporii în sens invers curgerii normale. Această limită se numeşte „limită de înnecare".

Coloanele cu umplutură trebue să fie calculate pentru debite de vapori şi de lichid, la care să nu se producă înnecarea. Pe de altă parte pentru a mări cantitatea de vapori care difuzează în lichid, este de dorit să se desvolte la maximum suprafaţa de contact între lichid şi vapori, până când forţa de frecare echilibrează forţa de gravitaţie a lichidului care se scurge.

Regimul hidrodinamic de funcţionare a coloanelor cu umplutură trebue să corespundă, în limita posibilităţilor, regimului optim de efectuare a procesului de difuziune, adică trebue stabilit un regim hidrodinamic raţional pentru coloanele care lucrează mai jos decât regimul de înnecare.

Acest regim raţional a fost stabilit prin prelucrarea datelor experimentale în criterii nedimensionale pentru umplutura de inele Raschig de diferite mărimi. Pe baza acestor date, P l a n o v s c h i şi C a f a r o v au stabilit următoarea ecuaţie:

$$1{,}75\left(\frac{W}{G}\right)^{0{,}25}\left(\frac{\gamma_v}{\gamma_l}\right)^{1/8}=0{,}073-\lg aw^2\,\frac{\gamma_v}{\gamma_l}\mu^{0{,}16}, \qquad (167)$$

unde:

W este debitul gravimetric al lichidului, în kgf/m²·s;
G — debitul gravimetric al vaporilor, în kgf/m²·s;
γ_v — greutatea specifică a vaporilor, în kgf/m³;
γ_l — greutatea specifică a lichidului, în kgf/m³;
w — viteza vaporilor în secţiunea liberă a coloanei, în m/s;
μ — viscozitatea lichidului, în cP;
$a=\frac{s}{g_V}$ — caracteristica umpluturii, în care:
s este suprafaţa umpluturii, în m²/m²;
g — acceleraţia pământească, în m/s²;
V — volumul liber al umpluturii în m³/m³.

Ecuaţia (167) permite calculul vitezei optime a vaporilor în secţiunea coloanei şi determinarea diametrului necesar al coloanei. Calculul se execută în modul următor: Se calculează debitul gravimetric al vaporilor şi al lichidului, după datele de debit şi reflux. Se determină caracteristica umpluturii şi greutatea specifică a vaporilor şi lichidului. Se calculează complexul:

$$1{,}75\left(\frac{W}{G}\right)^{0{,}25}\left(\frac{\gamma_v}{\gamma_l}\right)^{1/8}=N.$$

Se determină valoarea:

$$a\,\frac{\gamma_v}{\gamma_l}\mu^{0{,}16}=A.$$

Viteza vaporilor se deduce din:

$$\lg w^2=0{,}073-N-\lg A.$$

Cunoscând viteza, se calculează diametrul coloanei. Înălţimea umpluturii coloanei, suficientă pentru condiţiile date de rectificare, se obţine înmulţind numărul de talere teoretice găsit prin calcul, cu înălţimea umpluturii, echivalentă cu un taler teoretic.

Scanned with OKEN Scanner

Pentru majoritatea compușilor organici, înălțimea echivalentă, în cm, poate fi exprimată prin :

$$h = K\frac{M\gamma}{T} \qquad (168)$$

unde :

K este o constantă (pentru majoritatea compușilor organici, ea este egală cu 88, când coloana este umplută cu inele Raschig cu diametrul de 6 mm);
M — greutatea moleculară a amestecului de distilat;
γ — greutatea specifică a amestecului de distilat, în kgf/dm³;
T — temperatura medie de distilare, în °K.

Pentru alte dimensiuni de inele Raschig decât cele cu diametrul $d_1 = 6$ mm, înălțimea echivalentă este :

$$h_1 = h\frac{d^2}{d_1^2}. \qquad (169)$$

4. Coloane de construcție specială

Principalul desavantaj al coloanelor de rectificare cu talere sau cu umplutură constă în înălțimea lor mare. In U.R.S.S. au apărut recent coloane de rectificare cu talere rotative, care, la aceeași producție ca și celelalte tipuri de coloane, ocupă loc mai puțin. In fig. 88 este redată schema de principiu a coloanei de rectificare cu talere rotative.

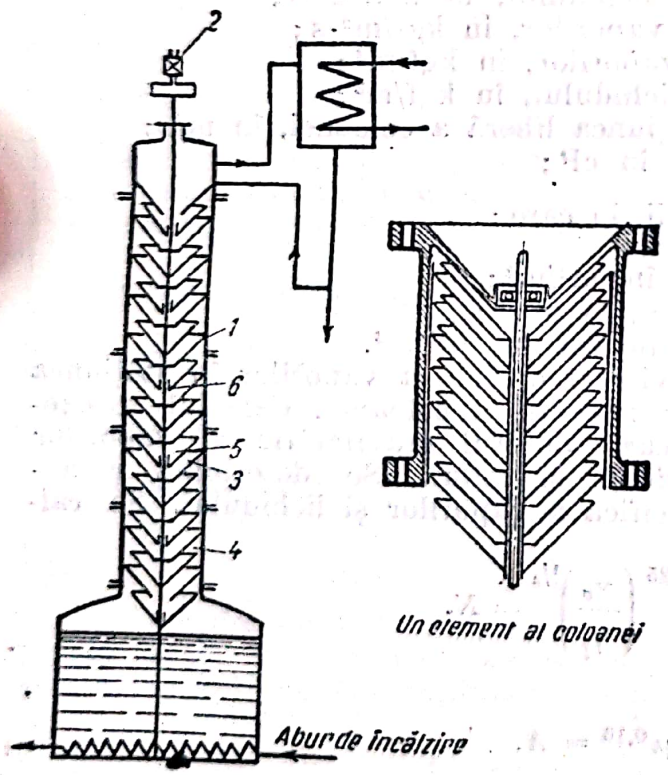


Fig. 88. Schema de principiu a coloanei de rectificare cu talere rotative :
1 — corpul; *2* — electromotor; *3* — talere rotative; *4* — talere fixe; *5* — arbore; *6* — lagăre.

La această coloană talerele au suprafața laterală tronconică, cu unghiul de înclinație de circa 40°. Jumătate din talere sunt fixate periferic de corpul cilindric *1*, iar cealaltă jumătate sunt fixate de un arbore central *5* și se rotesc împreună cu el.

Talerele fixe alternează cu talerele rotative, iar între ele sunt lăsate intervale mici. Partea de lichid condensată care se întoarce în coloană ca reflux intră în partea superioară, pe un taler fix, și la centru se varsă pe talerul rotativ. Sub acțiunea efectului centrifug, lichidul se urcă pe talerul rotativ, ajunge la periferia lui și se scurge, sub forma unei pânze inelare continue, pe talerul fix inferior. Vaporii se mișcă în sens invers. Suprafața mare a peliculei de lichid asigură un contact intim între

lichid şi vapori şi aduce o mărire a randamentului talerului. Distanţa mică între două talere face să se realizeze, într'o coloană mică (cu multe talere), o rectificare mai bună decât în alte tipuri de coloane.

DISTILAREA FRACŢIONATĂ IN LABORATOR

Distilarea fracţionată în laborator se utilizează în următoarele cazuri:
1) separarea amestecurilor complexe rezultate din reacţii;
2) analizarea unor amestecuri;
3) stabilirea experimentată a numărului de talere teoretice necesare separării unui compus dat dintr'un amestec.

Coloanele de laborator se definesc prin următoarele mărimi:
1) eficacitatea, exprimată prin numărul de talere teoretice;
2) capacitatea maximă de trecere;
3) reţinerea statică şi dinamică;
4) pierderea de presiune.

Eficacitatea coloanelor se defineşte prin numărul de talere teoretice care ar produce într'o coloană ideală aceeaşi separare ca şi în coloana reală. Pentru coloanele cu umplutură s'a propus ca element de comparaţie înălţimea echivalentă pentru un taler teoretic, notată *IETT*, rezultată din relaţia:

$$IETT = \frac{h}{N} \tag{170}$$

în care

h este înălţimea coloanei;
N — numărul de talere teoretice.

Numărul minim de talere poate fi calculat fie pe cale grafică, cu ajutorul diagramei de echilibru, fie pe cale analitică, cu ajutorul ecuaţiei:

$$N_{min} = \frac{\lg \dfrac{x_d (1 - x_w)}{x_w (1 - x_d)}}{\lg \alpha} \tag{171}$$

unde:

x_d este fracţia molară a compusului volatil în distilat;
x_w — fracţia molară a compusului volatil în blază.
α — volatilitatea relativă.

Această ecuaţie este valabilă atunci când compoziţia în blază rămâne neschimbată, adică la reflux total sau distilare continuă. In cazul distilării discontinue, cea mai frecventă în laborator, este mai exactă ecuaţia lui Obolenţev şi Frost:

$$\lg \frac{x_f}{x_f - a x_d} = \alpha^N \lg \frac{1 - x_f}{(1 - x_f) - a (1 - x_d)} \tag{172}$$

unde:

a este raportul între cantitatea de distilat, în moli, şi cantitatea introdusă în coloană, în moli;
x_f — fracţia molară a componentului volatil în amestecul iniţial;
x_d — fracţia molară a componentului volatil în distilat.

Numărul N de talere nu este suficient, deoarece coloanele nu lucrează în condiţiile ideale, care stau la baza deducerii relaţiilor. O mărime utilă este x_N, care se notează cu E şi se denumeşte factor de fracţionare.

Scanned with OKEN Scanner

Pe baza ecuației (173) se pot întocmi grafice care arată în mod sugestiv relația dintre factorul de fracționare E și finețea separării unui amestec binar.

In fig. 89 sunt redate curbele de distilare calculate pentru un amestec binar conținând 50% volatil, pentru diferite valori

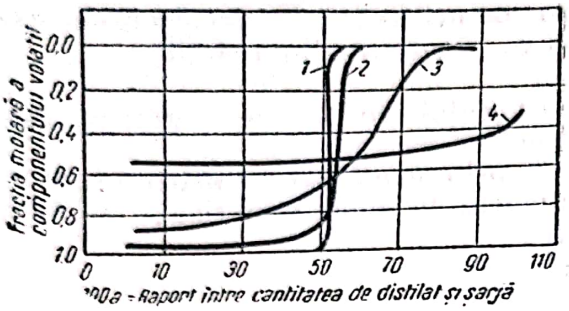


Fig. 89. Curbele de distilare calculate pentru un amestec binar.

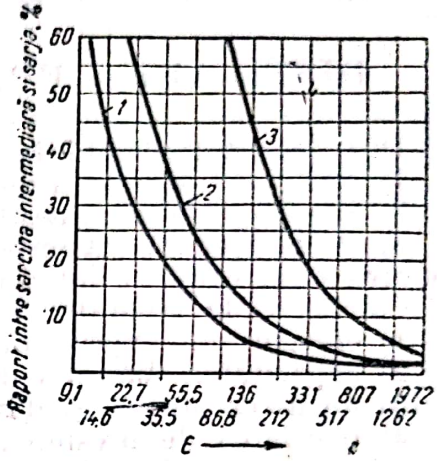


Fig. 90. Variația mărimii fracției intermediare în funcție de E.

ale lui E. Cifrele care definesc curbele din fig. 89 sunt redate în tabela 4.

Tabela 4

Cifrele care definesc curbele de distilare calculate pentru un amestec binar

Numărul curbei	1	2	3	4
Factorul de fracționare E	807	86	9,3	1,25
Fracțiunea intermediară față de cantitatea amestecului luat . . .	1—2	5	40	Nu există separare
ΔT, în °C, la distilarea simplă $\alpha = E$, $N = 1$	200—250	120—140	60—70	6—9
Numărul de talere teoretice necesare pentru separarea amestecurilor, $\alpha = 1{,}25$; $\Delta T = 6 - 9°$	30	20	10	1

Relația dintre mărimea fracției intermediare și factorul E este dată în fig. 90 și tabela 5.

Tabela 5

Variația mărimii fracției intermediare, în funcție de E

Fracția intermediară, în %, față de cantitatea de amestec luat	Mărimea aproximativă a lui E, pentru obținerea fracției intermediare, prinse atunci când conținutul de component volatil A, exprimat în fracție molară, este cuprins între valorile lui x_d:		
	x_d = 0,1 — 0,9 (curba 1 — fig. 5)	x_d = 0,05 — 0,95 (curba 2 — fig. 5)	x_d = 0,01 — 0,99 (curba 3 — fig. 5)
10	75	125	550
5	130	275	1 100
0,5	1 250	3 000	10 000

Scanned with OKEN Scanner

Practic, interesează acele distilări, în care fracţia intermediară constitue 0,5—10% din amestecul iniţial. Pentru amestecul dat, cu o valoare determinată a lui α şi pentru o coloană dată, care are o anumită valoare a lui N, timpul necesar distilării amestecului depinde într'o anumită măsură de mărimea fracţiei intermediare. Cu alte cuvinte, o distilare mai precisă necesită deobicei un timp mai îndelungat. Deaceea, în fiecare caz concret, trebue să ne limităm la o precizie minimă admisibilă şi la un timp maxim admis.

Valoarea raţională a indicelui de reflux L/D este bine să fie cuprinsă între $2/3\ N$ şi $3/2\ N$.

FACTORII CARE INFLUENŢEAZĂ RECTIFICAREA

α) *Indicele de reflux.* Variaţia pe care o introduce acest factor depinde în primul rând de eficacitatea coloanei şi de volatilitatea relativă a amestecului. Aceste considerente teoretice se verifică experimental. Cercetătorii sovietici au arătat că în timp ce adăugarea unui deflegmator total la o coloană simplă de laborator măreşte eficacitatea aparatului cu 1—3 talere teoretice, în cazul coloanelor cu 10—18 talere teoretice, cu acelaşi dispozitiv, creşte cu 5—6 talere teoretice. Cu cât indicele de reflux creşte, numărul de talere teoretice necesare unei separări scade, mai întâi repede, pentru ca apoi influenţa să fie mai puţin marcată. Influenţa indicelui de reflux este cu atât mai pronunţată cu cât volatilitatea relativă α este mai mică.

β) *Metoda de prindere a distilatului.* Prinderea distilatului poate fi făcută fie în mod continuu, fie în porţii mici. In acest din urmă caz, în intervalele dintre prinderea distilatului coloana lucrează sub reflux total. Calculul teoretic arată că prinderea continuă asigură o separare mai bună. Practica nu dovedeşte însă acest lucru şi afară de aceasta, prinderea discontinuă se pretează foarte uşor la automatizare.

γ) *Capacitatea de trecere.* Această variabilă este determinată de condiţiile aero- şi hidro-dinamice ale rectificării. Ea depinde în primul rând de volumul liber al umpluturii şi de diametrul coloanei. Capacitatea de trecere a coloanei determină în condiţii egale durata distilării. Ea este influenţată şi de proprietăţile fizice ale amestecului cum sunt de pildă viscozitatea sau greutatea specifică a amestecului.

δ) *Pierderea de presiune.* Vaporii care părăsesc blaza pentru a ajunge la condensator, trebue să învingă rezistenţa umpluturii îmbibate cu lichid, creând astfel o suprapresiune în blază. Mărimea acestei suprapresiuni depinde în primul rând de tipul umpluturii şi de cantitatea de reflux, ca şi de proprietăţile fizice ale lichidului distilat. Această pierdere de presiune în lungul coloanei este mai ales nedorită în cazul distilării în vid. Din această cauză, la alte caracteristici egale, se preferă întotdeauna umpluturile care produc cele mai mici pierderi de presiune.

ε) *Regimul de încălzire.* Pentru a ilustra influenţa acestui factor este de ajuns să se arate că coloana de laborator cu o bună izolare termică are o eficacitate egală cu 100 talere teoretice, pe când aceeaşi coloană prost izolată are numai 12 talere teoretice. Dacă în coloanele industriale, datorită cantităţilor mari de substanţe şi deci a cantităţii însemnate de căldură, regimul de temperatură se stabileşte dela sine, la coloanele de laborator trebue să se recurgă la dispozitive speciale. Izolarea termică a coloanei este după umplutură, factorul cel mai important care influenţează eficacitatea coloanei.

ς) *Reţinerea coloanei.* Prin reţinere se înţelege substanţa distilată sub formă de vapori sau lichid, care se află în coloană şi condensator. Se deosebesc „reţinerea statică", adică lichidul reţinut de coloană după distilare, şi

„reținerea dinamică" adică cantitatea de substanță vapori și lichid aflată în coloană în timpul distilării. Diferența între reținerea dinamică și cea statică se numește „reținere suplimentară".

Valoarea reținerii statice este determinată de tipul umpluturii și de caracteristicile fizico-chimice ale substanței ce se distilă. Reținerea suplimentară este influențată de viteza vaporilor și de cantitatea de reflux. Cu cât viteza vaporilor crește, reținerea suplimentară crește și ea, atingând ca limită, momentul înnecării coloanei. Acest fenomen se produce atunci când viteza vaporilor a devenit atât de mare, încât scurgerea lichidului încetează. Reținerea influențează direct precizia de separare a fracțiunilor cât și reziduul minim din blază.

COLOANE DE LABORATOR CU EFICACITATE RIDICATĂ

Orice coloană se compune din patru părți principale:
1) partea rectificatoare, care este coloana propriu-zisă;
2) dispozitivul de izolare termică al coloanei;
3) dispozitivul de condensare;
4) blaza.

Enumerarea s'a făcut în ordinea importanței lor.

1. Coloana

Din punct de vedere al părții rectificatoare se deosebesc trei tipuri:
a) coloană cu umplutură (uniformă și neuniformă);
b) coloane rotative;
c) coloane cu talere (perforate sau din plasă și cu clopot).

O clasificare exactă a coloanelor în interiorul fiecărui tip este foarte dificilă, în special pentru cele cu umplutură.

O bună coloană se caracterizează în primul rând printr'o valoare mică a înălțimii echivalente unui taler teoretic (*IETT*), printr'o reținere și pierdere de presiune mică și printr'o mare capacitate de trecere. Afară de aceasta este de dorit ca numărul de talere teoretice să nu depindă de reflux într'o măsură prea mare și ca echilibrul să se stabilească repede. Deasemenea coloana trebue să fie ușor de construit și totodată cât mai ieftină. Aceste deziderate nu au fost încă îndeplinite și rămâne un domeniu în care abilitatea cercetătorilor este hotărîtoare.

Se descriu pe scurt câteva tipuri reprezentative de coloane.

a) **Coloane cu umplutură.** Umplutura poate fi uniformă și neuniformă.

α) *Coloane cu umplutură neuniformă.* La acest tip de coloană, felul umpluturii este factorul determinant. Cele mai uzuale sunt inelele cu diametrul egal cu înălțimea. Înălțimea echivalentă pentru un taler teoretic depinde de dimensiunea acestor inele. Raportul între diametrul inelelor și al tubului nu trebue să fie mai mic decât 1 : 10. După datele lui V. V. Longhinov și A. Prajnikov, bucăți din spirală de sârmă cu diametrul de 5 mm și înalte de 5—6 mm au o eficacitate mai mare decât inelele. Rezultate mai bune se obțin, potrivit lucrărilor lui Cazanschi, Liebermann și Șterbigov, cu spire izolate. Acest fel de umplutură este foarte ușor de confecționat: se bobinează o spirală continuă din sârmă, pe o vergea de 2 mm diametru; spirala, scoasă de pe suport, se taie dealungul unei generatoare. Se recomandă ca umplutura să fie bine tasată la încărcare.

O umplutură foarte eficace este aceea descrisă de V. G. Nicolaeva. Ea este făcută din cilindri de plasă, cu o despărțitură la mijloc, cu un diametru

de 3 mm și înalți de 3 mm. O altă umplutură, descrisă de Levin, din bucăți de spirală cu secțiune triunghiulară, cu latura de 1.3 mm este deasemenea foarte eficace.

Principalul neajuns al umpluturii neuniforme este tendința lichidului de a fugi dela centru spre pereți. Din această cauză se recomandă ca umplutura să fie întreruptă din 20 în 20 cm, prin conuri de repartizare a lichidului. In tabela 6 sunt redate caracteristicile la câteva tipuri de umplutură.

Tabela 6

Caracteristicele la câteva tipuri de umplutură

Tipul	Talere teoretice pe metru	Autor
Inele Raschig cu diametrul de 6,32 mm . .	3,8	—
Inele Raschig cu diametrul de 3,20 mm . .	6,5	—
Spire izolate de sticlă cu diametrul de 4 mm	16	Liebermann
Spire izolate de sârmă cu diametrul de 1,5 mm	20	Cazanschi
Cilindri din plasă cu diametrul de 3 mm .	40	Nicolaeva
Cilindri din plasă cu diametrul de 1,5 mm	~ 100	Nicolaeva
Spire triunghiulare cu latura de 1,3 mm .	~ 100	Levin

In tabela 7 sunt date câteva exemple care arată proporția dintre volumele lichidelor distilate și volumele umpluturii neuniforme. Aceste indicații pot servi ca punct de plecare în construirea coloanelor cu umplutură neuniformă.

β) *Coloane cu umplutură uniformă.* Acest tip de coloane se caracterizează în general prin eficacități mai mari, reținere mai mică și pierdere de presiune mică. In fig. 91 sunt redate câteva tipuri de coloane cu umplutură continuă.

Tabela 7

Volumul lichidului distilat, cm³	Volumul umpluturii, cm³
5— 10	5— 15
10— 25	15— 30
25— 100	40— 60
100— 500	60— 100
500—2 000	100— 500
1 000—5 000	500—1 000

Umpluturile de tip 1 și 2 sunt relativ dificil de executat. Au în schimb eficacitate de circa 110 talere teoretice pe metru. Umplutura de tip 3 este mai ușor de confecționat. Are o eficacitate de 50 talere teoretice pe metru și se caracterizează printr'o reținere extrem de mică, ca și o pierdere de presiune mică. Deaceea este recomandată în mod special pentru rectificări în vid. Nu se poate însă folosi în tuburi cu diametrul mai mare decât 6 mm. Umplutura tip 4 din fig. 91 este formată din conuri de plasă și este una din cele mai eficace umpluturi cunoscute. La fel de eficace este și umplutura tip 5. Ambele sunt însă greu de construit.

b) **Coloana rotative.** Pentru a mări eficacitatea aparatelor de rectificare, s'au propus în ultimul timp coloane prevăzute cu un miez central, care se

roteşte cu mare viteză. Această rotire produce o mişcare turbulentă atât a fazei de vapori, cât şi a refluxului. O astfel de coloană este redată în fig. 92. Această coloană la o turaţie a rotorului de 6 000 rot/min are o eficacitate de 100 talere teoretice pe metru. Avantajele ei deosebite sunt reţinerea extrem de mică şi pierderea foarte mică de presiune.

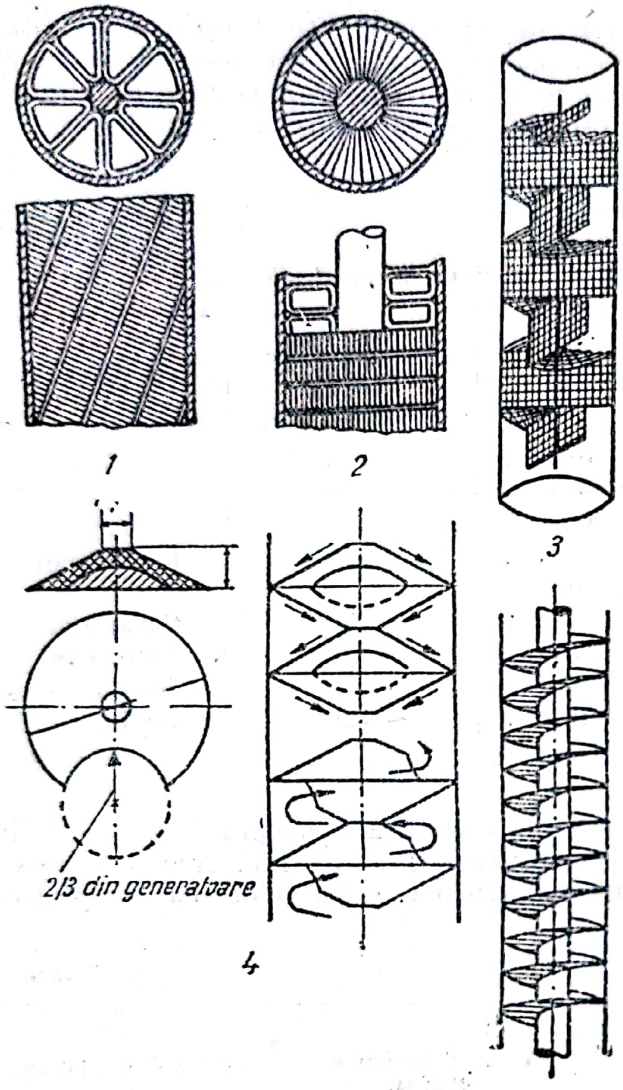


Fig. 91. Coloane cu umplutură continuă.

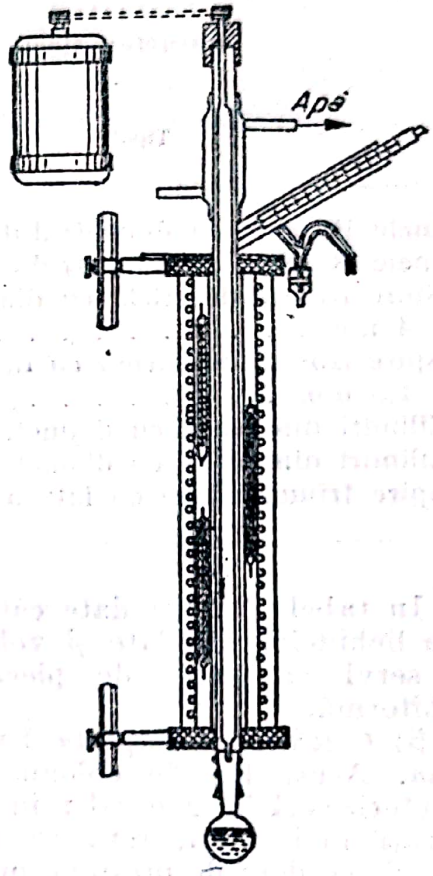


Fig. 92. Coloană rotativă.

c) **Coloane cu talere.** Coloanele cu talere prezintă un interes redus în laborator, ele fiind utilizate mai mult în industrie.

2. Izolarea termică a coloanelor

Din cauza diferenţei dintre temperatura vaporilor din tubul central şi temperatura ambiantă se produce un schimb de căldură între coloană şi atmosferă. La substanţele ce fierb sub temperatura camerei, încălzirea datorită mediului ambiant produce o evaporare a refluxului şi împiedică astfel bunul mers al coloanei. Invers, în cazul celor ce fierb mai sus decât temperatura ambiantă, coloana funcţionează ca un refrigerent ascendent, producând condensarea vaporilor. Pentru a evita acest lucru, coloanele se izolează cu materiale termoizolante sau se montează în jurul lor un manşon încălzit electric. In cazul încălzirii electrice, trebue ţinut seama ca să se compenseze numai pierderile de căldură şi în niciun caz mantaua să nu dea căldură coloanei

Atunci când coloana are o putere mare de fracționare, încălzirea mantalei trebue fracționată și fiecare porțiune reglată separat pentru a ține seama de variația temperaturii în lungul coloanei. Temperatura în manta trebue să fie cu 1—5°C mai joasă decât temperatura din dispozitivul de condensare. Cel mai bun sistem de termoizolare însă, îl oferă mantaua de vid, argintată de tipul termosului. Vidul în acest tip de manta trebue să fie de 10^{-6} — 10^{-7} mm col. Hg.

3. Dispozitivul de condensare al coloanei

Aceste dispozitive trebue să asigure o proporționare ușoară între distilat și reflux. Pentru aceasta, ele se prevăd deobicei cu numărătoare de picături. In fig. 93 sunt redate câteva tipuri de dispozitive de condensare.

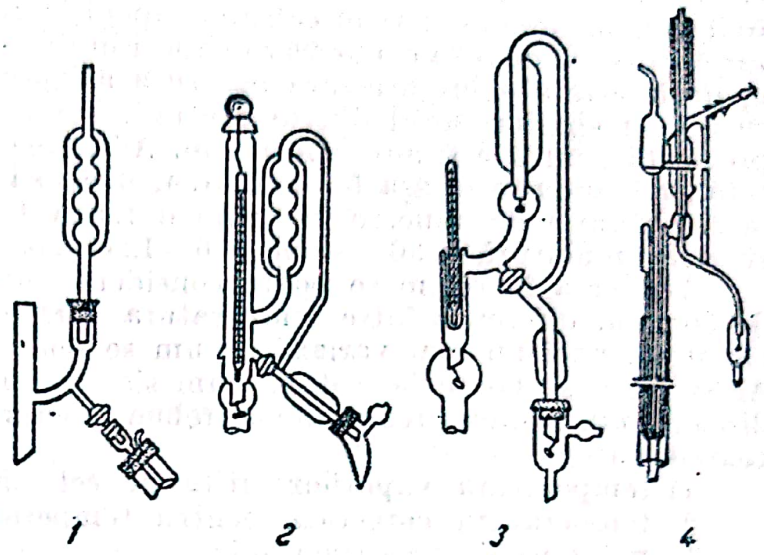


Fig. 93. Dispozitive de condensare.

TEHNICA FRACȚIONĂRII IN COLOANĂ

Oricât de bună ar fi o coloană, dacă nu este manipulată corect, rezultatele care se obțin cu ea vor fi nesatisfăcătoare. Deaceea această tehnică trebue învățată ca oricare altă tehnică de laborator. Deoarece manipularea coloanelor cu eficacitate ridicată, mai ales pentru cantități mari de lichid, este destul de delicată, se recomandă ca această tehnică să se învețe pe coloana cu eficacitate mai scăzută, dar cu debit mai mare.

Orice coloană înainte de a fi utilizată trebue spălată prin înnecare de câteva ori cu un solvent organic ușor volatil. Coloana se lasă să funcționeze 30—60 min sub reflux total cu solventul și după aceea se scot câțiva cm^3 de distilat pentru a spăla și robinetul de luat probe. Apoi se întrerupe încălzirea și după ce întreg refluxul s'a scurs din coloană, se suflă un curent de aer uscat și filtrat. Acum coloana este gata de funcționare. In balonul coloanei se introduce o cantitate măsurată de amestec ce se supune fracționării și care nu trebue să umple mai mult de 2/3 din volumul balonului. Legătura între coloană și blază trebue făcută cu dopuri care etanșează foarte bine, de preferință cu șlif. Ungerea șlifului se face cu un material care nu se disolvă în lichidul ce se distilă. In cazul când legătura se face prin dopuri, se preferă dopurile de plută, care trebue să fie cât mai puțin poroase; ele se etanșează prin acoperire, mai întâi cu ipsos și apoi cu o peliculă insolubilă în amestecul de distilat (celuloid pentru hidrocarburi și soluții apoase, alcool polivinilic sau tiloză pentru alcooli, cetone, esteri, etc.). Se recomandă ca în balon să se introducă și un termometru în spațiul de vapori. Etanșarea trebue făcută cu cea mai mare grijă, deoarece fracționările pot dura dela câteva ore la câteva zile.

Inainte ca să se înceapă distilarea propriu zisă, coloana trebue mai întâi înnecată de câteva ori. In acest scop se pornește încălzirea balonului fără a

încălzi mantaua sau, în cazul coloanelor cu pereţi vidaţi, se încălzeşte mai puternic balonul.

Lichidul trebue să umple complect coloana, depăşind umplutura. Se reduce apoi încălzirea balonului fără a opri fierberea şi se lasă să se scurgă în balon lichidul adunat în coloană. Operaţia se repetă de câteva ori, având grijă ca tot timpul să condenseze vapori în dispozitivul de condensare. Această operaţie este absolut necesară pentru a asigura o umezire uniformă a umpluturii şi a elimina aerul din umplutură. După ultima înnecare, coloana este pregătită pentru a fi adusă în regim. Aducerea ei în regim se face sub reflux total, reglându-se în aşa fel distilarea, încât să fie puţin sub debitul de înnecare. Operaţia de aducere în regim durează 1—3 ore pentru coloane cu un strat de umplutură de 30—50 cm, şi 6—12 ore, pentru coloanele de 100—200 cm.

Aducerea în regim se poate considera terminată, atunci când în decurs de 30 min, diferenţa între temperatura termometrului din blază şi cel din capul coloanei nu mai variază. Acum se poate începe prinderea distilatului. Acest lucru se poate face după cum s'a spus mai înainte — fie continuu, fie discontinuu. Notarea rezultatelor trebue să cuprindă în mod obligatoriu următoarele date:

1) temperatura vaporilor citită pe cele două termometre;
2) temperatura corectată pentru temperatura firului emergent;
3) volumul fiecărei fracţiuni;
4) volumul total al distilatului socotit dela începutul fracţionării;
5) raportul dintre volumul distilat şi amestecul iniţial (%);
6) presiunea barometrică.

Se recomandă să se lucreze cu termometru divizate în 0,5°, având buletin de control sau să fie, cel puţin, verificate faţă de un termometru etalon.

DETERMINAREA EXPERIMENTALĂ A PARAMETRILOR PRINCIPALI AI COLOANEI

Aceşti parametri sunt: eficacitatea, reţinerea, pierderea de presiune şi punctul de înnecare.

a) **Determinarea eficacităţii.** Eficacitatea unei coloane se exprimă prin numărul de talere teoretice, la 1 m coloană. Valoarea aceasta depinde pentru aceeaşi coloană de natura amestecului şi de condiţiile de determinare. Influenţa naturii amestecului asupra numărului de talere teoretice se poate vedea în tabela 8.

Tabela 8

Numărul de talere teoretic în funcţie de natura amestecului

Amestecul	Numărul de talere teoretice la 1 m
Alcool etilic-apă (alcool etilic < 88 %)	10,7
Alcool etilic-apă (alcool etilic > 88 %)	9,3
Alcool metilic-apă	13,2
Acetonă-alcool metilic	6,6
Acid azotic-apă	4,9
Acid acetic-apă	3,9
Fenol-toluen	3,9

Din această cauză, numărul de talere teoretice trebue însoţit totdeauna de specificarea amestecului cu care au fost determinate. Cele mai utilizate amestecuri în acest sens sunt: benzen-dicloretan, *n*-heptan-metilciclohexan, tetraclorură de carbon-benzen şi isooctan-metilciclohexan.

Toate aceste amestecuri dau aproximativ același număr de talere, pe o aceeași coloană. In tabela 9 se indică câteva amestecuri și numărul de talere teoretice al coloanelor pe care se recomandă utilizarea lor.

Tabela 9

Amestecuri pentru determinarea numărului de talere teoretice

Amestecul	Diferența între temperaturile de fierbere ale componenților, °C	Numărul de talere teoretice
Benzen-*n*-heptan	18	5—35
Benzen-dicloretan	4	10—70
n-Heptan-metilciclohexan	2,5	20—80
Isooctan-meticiclohexan	1,7	50—150
Isooctan-*n*-heptan	0,6	50—200

Dintre numeroasele metode propuse pentru determinarea eficacității se recomandă următoarea. In blaza coloanei se introduce unul din amestecurile enumerate mai sus și după aducerea coloanei în regim, cum s'a arătat mai înainte, se iau probe cât mai mici, atât din blază cât și din reflux. Printr'o metodă oarecare (indicele refracție, densitate, etc.) se determină compoziția celor două probe și se introduce în relația:

$$N = \frac{\lg \dfrac{x_d\,(1 - x_w)}{x_w\,(1 - x_d)}}{\lg \alpha_{mediu}} \qquad (173)$$

în care:

x_d este fracția molară în distilat;
x_w — fracția molară în blază;
α_{mediu} — media între α la cele două compoziții.

Din valoarea astfel obținută se scade un taler care reprezintă blaza. Numărul de talere se poate determina și în mod grafic, pe diagrama de echilibru. Se recomandă să se lucreze cu substanțe cât se poate de pure sau cel puțin fracționate de două ori pe coloana al cărui număr de talere se determină.

b) **Determinarea reținerii.** Reținerea statică se determină foarte simplu umplând coloana, astupată la partea inferioară cu un dop, cu un volum măsurat de lichid. Pentru determinarea reținerii dinamice, se disolvă într'un solvent apropiat o substanță care este greu volatilă și ușor de determinat, de exemplu, acid stearic în *n*-heptan. In blază se introduce o cantitate determinată de amestec și se aduce coloana în regim, sub reflux total. Se ia o probă din blază și se determină din nou concentrația. Reținerea dinamică este dată de relația:

$$D_{reținere} = V\left(1 - \frac{c_1}{c_2}\right) \qquad (174)$$

în care:

V este volumul amestecului inițial;
c_1 — concentrația inițială;
c_2 — concentrația finală.

c) **Pierderea de presiune.** Pierderea de presiune se determină cu ajutorul unui manometru diferențial montat între baza și capul coloanei.

d) **Punctul de înnecare.** Punctul de înnecare se determină notând refluxul sub care coloana se înnecă.

Scanned with OKEN Scanner

XXVI. USCAREA

GENERALITĂȚI

a) **Definiție.** Prin uscare se înțelege procesul de îndepărtare — cu ajutorul căldurii — a unui lichid (deobicei apa) dintr'un material, cu un conținut relativ mic de lichid.

b) **Metode de uscare.** Indepărtarea apei se poate face prin filtrare, prin stoarcere, centrifugare, absorbție și vaporizare. Deoarece eliminarea apei prin vaporizare este, în cele mai multe cazuri, un procedeu costisitor, se îndepărtează în prealabil — prin metode mecanice — cât mai mult din conținutul în apă al materialului de uscat și apoi se trece la uscare.

Cantitatea de umiditate raportată la 1 kg material uscat, este dată de formula

$$W = \frac{w}{100 - w}, \tag{1}$$

în care:

W este cantitatea de umiditate, raportată la 1 kg material uscat, în kg;
w — umiditatea materialului, în %.

Ca exemplu se consideră cazul uscării unui material cu 80% umiditate ($w_1 = 80$).

$$W_1 = \frac{80}{100 - 80} = 4 \text{ kg umiditate/kg material uscat,}$$

adică pentru fiecare kilogram de material uscat trebue eliminate 4 kg apă. Dacă, printr'o metodă mecanică, se elimină în prealabil 5% din umiditate, materialul intră în uscător cu umiditatea $w_2 = 75\%$.

După relația (1),

$$W_2 = \frac{w_2}{100 - w_2} = \frac{75}{100 - 75} = 3 \text{ kg umiditate/kg material uscat.}$$

Așa dar, în urma scăderii umidității materialului cu 5%, printr'o metodă mecanică, la uscarea termică va trebui eliminată o cantitate de umiditate cu 25% mai mică decât în primul caz.

Uscarea se poate face pe cale naturală, când procesul nu poate fi condus după voie, și pe cale artificială, când se pot crea condiții optime pentru fiecare caz în parte.

c) **Parametrii aerului.** In general, în procesul de uscare, umiditatea se elimină prin trecerea vaporilor în aerul cald. Vaporii de apă pot încărca aerul până când presiunea lor parțială în amestec devine egală cu presiunea vaporilor saturanți la temperatura dată.

Starea higrometrică (gradul de saturație) φ a aerului este raportul dintre p_v presiunea parțială a vaporilor de apă din aer și p_s presiunea de saturație a vaporilor de apă la temperatura dată

$$\varphi = \frac{p_v}{p_s}, \tag{2}$$

Conţinutul de umezeală x al aerului, este masa vaporilor de apă care revin unui kilogram de aer uscat

$$x = \frac{m_v}{m_a}. \tag{3}$$

Aplicând legea gazelor perfecte, din relaţia (2) rezultă;

$$x = \frac{\frac{p_v}{R_v T}}{\frac{p_a}{R_a T}} = \frac{R_a p_v}{R_v p_a} \tag{4}$$

în care:

p_v este presiunea parţială a vaporilor de apă, în kgf/m²;
p_a — presiunea parţială a aerului, în kgf/m²;
$R_v = 47{,}06$ — constanta gazelor pentru vaporii de apă;
$R_a = 29{,}27$ — constanta gazelor pentru aerul uscat.
După legea lui Dalton:

$$p_a = p - p_v, \tag{5}$$

unde p este presiunea totală a aerului umed, în kgf/m².

Ţinând seamă de ecuaţia (1), ecuaţia (3) devine:

$$x = \frac{R_a}{R_v} \frac{\varphi p_s}{p - \varphi p_s},$$

sau

$$x = 0{,}622 \frac{\varphi p_s}{p - \varphi p_s}.$$

Entalpia aerului umed (v. secţiunea „Bilanţul termic").

Limita de răcire sau temperatura termometrului umed. Dacă în aerul umed se introduc două termometre, dintre care unul este uscat, iar al doilea are rezervorul umezit continuu, la o anumită stare a aerului (pentru t şi x dat) se observă că termometrul umed indică o temperatură mai joasă decât cel uscat.

Temperatura indicată de termometrul umed reprezintă limita de răcire a materialului umed; dacă în aerul umed se găseşte un material umed oarecare, temperatura acestuia se va micşora până la „limita de răcire". Temperatura materialului umed corespunzătoare pentru o stare dată a aerului, rămâne constantă până când materialul devine uscat. Aceasta se explică în modul următor:

Dacă termometrul umed, sau materialul umed, vine în contact cu aerul, care are un grad de saturaţie φ mai mic decât unitatea şi o temperatură mai înaltă decât temperatura materialului, începe trecerea umidităţii din material în aer. In acest caz, în absenţa pierderilor de căldură, cum şi a intervenţiei căldurii din exterior, entalpia aerului rămâne invariabilă, în timp ce conţinutul lui de umezeală creşte în mod corespunzător. Răcirea aerului încetează (temperatura lui devine constantă) atunci când aerul nu mai absoarbe

umiditate, adică atunci când devine saturat, respectiv când gradul lui de saturație φ devine egal cu unitatea, iar temperatura lui, egală cu temperatura materialului umed.

Pentru găsirea temperaturii θ, corespunzătoare limitei de răcire, se caută pe diagrama I, x isoterma punctului de intersecție a liniei isentalpice a aerului în starea dată cu linia $\varphi = 1$. Astfel, de exemplu, aerul cu temperatura $t = 90°C$ și $\varphi = 0{,}05$, schimbându-și starea după linia $I = \text{const} = 37$ kcal/kg, are temperatura corespunzătoare limitei de răcire $\theta = 38°C$.

Bilanțul termic și cel de materiale al procesului de uscare fac obiectul *staticii uscării*. Felul în care decurge în timp uscarea face obiectul *dinamicii uscării*.

STATICA USCĂRII

1. Elemente de calcul

In calculele pentru determinarea bilanțului termic și a celui de materiale se folosesc următoarele notații:

G_1 — debitul de material umed care intră în uscător, în kg/h;
G_2 — debitul de material uscat care iese din uscător, în kg/h;
G_c — debitul de produs complect uscat în materialul care se usucă, în kg/h;
w_1 — umiditatea materialului înainte de uscare, în %;
w_2 — umiditatea materialului după uscare, în %;
W — umiditatea eliminată din material în uscător, în kg/h;
L — debitul de aer complect uscat care trece prin uscător, în kg/h;
φ_0 — starea higrometrică a aerului cu umiditate la intrarea în calorifer;
x_0 — conținutul de umezeală al aerului la intrarea în calorifer, în kg/kg aer uscat;
x_1 — conținutul de umezeală al aerului la intrarea în camera de uscare, în kg/kg aer uscat;
φ_2 — starea higrometrică a aerului care iese din camera de uscare;
x_2 — conținutul de umezeală al aerului la ieșirea din uscător, în kg/kg aer uscat;
Q — consumul total de căldură în uscător, în kcal/h;
Q_k — consumul de căldură în calorifer, în kcal/h;
Q_s — căldura suplimentară introdusă direct în camera de uscare, în kcal/h;
$q = Q/W$ — consumul specific total de căldură în uscător, în kcal/kg umiditate;
$q_k = Q_k/W$ — consumul specific de căldură în calorifer, în kcal/kg umiditate;
$q_s = Q_s/W$ — consumul specific de căldură suplimentară în camera de uscare, în kcal/kg umiditate;
I — entalpia aerului, în kcal/$(1 + x)$ kg;
I_0 — entalpia aerului înaintea caloriferului, în kcal/kg;
t_0 — temperatura aerului înaintea caloriferului, în °C;
I_1 — entalpia aerului după calorifer, în kcal/$(1 + x_0)$ kg;

t_1 — temperatura aerului după calorifer, în °C;
I_2 — entalpia aerului după uscător, în kcal/$(1 + x_2)$ kg;
t_2 — temperatura aerului după uscător, în °C;
i_0 — entalpia vaporilor de apă la t_0, în kcal/kg;
i_1 — entalpia vaporilor de apă la t_1, în kcal/kg;
i_2 — entalpia vaporilor de apă la t_2, în kcal/kg;
θ_1 — temperatura materialului la intrarea în uscător, în °C;
θ_2 — temperatura materialului la ieşirea din uscător, în °C;
c_m — căldura specifică a materialului uscat, în kcal/kg·grd;
c_c — căldura specifică a materialului complect uscat, în kcal/kg·grd;
G_t — masa dispozitivelor de transport ale uscătorului, în kg/h;
c_t — căldura specifică a materialului din care sunt confecţionate dispozitivele de transport, în kcal/kg·grd;
t_t^i — temperatura dispozitivelor de transport la intrarea în uscător, în °C;
t_t^f — temperatura dispozitivelor de transport la ieşirea din uscător, în °C;
Q_p — pierderi de căldură din uscător în mediul ambiant, în kcal/kg;
$q_p = Q_p/W$ — pierderi de căldură, raportate la 1 kg umiditate care se elimină din material în uscător.

2. Bilanţul de materiale al uscătorului cu aer

Deoarece, în cazul când pierderile sunt excluse în timpul uscării, debitul de material complect uscat rămâne acelaşi înainte şi după uscare,

$$G_c = G_1 \frac{100 - w_1}{100} = G_2 \frac{100 - w_2}{100},$$

de unde:

$$G_1 = G_2 \frac{100 - w_2}{100 - w_1} \tag{7}$$

şi

$$G_2 = G_1 \frac{100 - w_1}{100 - w_2}. \tag{8}$$

Cantitatea de umiditate eliminată prin uscare va fi:

$$W = G_1 - G_2.$$

Umiditatea eliminată prin uscare poate fi exprimată şi ca diferenţa dintre umiditatea materialului umed şi a materialului uscat:

$$W = \frac{G_1 w_1}{100} - \frac{G_2 w_2}{100},$$

deci:

$$W = \frac{G_1 w_1 - G_2 w_2}{100}. \tag{9}$$

Umiditatea eliminată prin uscare, raportată la 1 kg material umed, este în acest caz:

$$\frac{W}{G_1} = \frac{G_1 w_1 - G_2 w_2}{G_1 \cdot 100}.$$

Inlocuind pe G_2 prin valoarea corespunzătoare [ecuația (8)], rezultă:

$$\frac{W}{G_1} = \frac{w_1 - w_2}{100 - w_2}. \quad (10)$$

După același principiu se determină și umiditatea eliminată, raportată la 1 kg material uscat, scos din uscător:

$$\frac{W}{G_2} = \frac{w_1 - w_2}{100 - w_1}. \quad (11)$$

Deci:

$$W = G_1 \frac{w_1 - w_2}{100 - w_2}, \quad (12)$$

și

$$W = G_2 \frac{w_1 - w_2}{100 - w_1}. \quad (13)$$

Dacă, în același fel ca în cazul precedent, se consideră că procesul uscării se desfășoară fără pierderi, cantitatea de aer complect uscat care trece prin uscător rămâne invariabilă.

Umiditatea care intră în uscător, considerând procesul staționar, este:

Umiditatea din materialul supus uscării . . . . . $G_1 \frac{w_1}{100}$

Umiditatea din aer . . . . . Lx_1

Total umiditate intrată în uscător $G_1 \frac{w_1}{100} + Lx_1$

Din uscător se elimină, în același timp:

Umiditatea rămasă în materialul uscat . . . . . $G_2 \frac{w_2}{100}$

Umiditatea din aer . . . . . Lx_2

Total umiditate ieșită din uscător $G_2 \frac{w_2}{100} + Lx_2$.

In cazul uscării fără pierderi:

$$G_1 \frac{w_1}{100} + Lx_1 = G_2 \frac{w_2}{100} + Lx_2 \quad (14)$$

adică:

$$G_1 \frac{w_1}{100} - G_2 \frac{w_2}{100} = L(x_2 - x_1).$$

In acest caz, relația (9) devine:

$$W = L(x_2 - x_1),$$

sau

$$L = \frac{W}{x_2 - x_1}. \quad (15)$$

Consumul specific de aer, l (consumul de aer raportat la 1 kg umiditate eliminată din material în uscător) este:

$$l = \frac{L}{W} = \frac{1}{x_2 - x_1}.$$

Deoarece aerul care trece prin calorifer nu are variație de umiditate, $x_1 = x_0$. Deci:

$$l = \frac{1}{x_2 - x_0}. \tag{16}$$

3. Bilanțul termic al uscătorului cu aer

Dacă se presupune că procesul de uscare este staționar, cantitățile de căldură intrate trebue să fie egale cu cantitățile de călură ieșite. Grupând aceste cantități de căldură se obține:

Căldura intrată, în kcal/h:

cu aerul	LI_0
cu umiditatea materialului	$W\theta_1$
cu cantitatea de material uscat	$G_2 c_m \theta_1$
cu dispozitivele de transport	$G_t c_t t_t^i$
dela sursa de căldură în calorifer	Q_k
dela sursa de căldură în camera de uscare	Q_s
Total călduri intrate	$LI_0 + W\theta_1 + G_2 c_m \theta_1 + G_t c_t t_t^i + Q_k + Q_s$.

Căldura ieșită, în kcal/h:

cu aerul ieșit	LI_2
cu materialul uscat	$G_2 c_m \theta_2$
cu dispozitivele de transport	$G_t c_t t_t^f$
pierderi în mediul ambiant	Q_p
Total călduri ieșite:	$LI_2 + G_2 c_m \theta_2 + G_t c_t t_t^f + Q_p$.

Deoarece:

Total călduri intrate = Total călduri ieșite,

$$LI_0 + W\theta_1 + G_2 c_m \theta_1 + G_t c_t t_t^i + Q_k + Q_s = LI_2 + G_2 c_m \theta_2 + G_t c_t t_t^f + Q_p$$

sau

$$Q = Q_k + Q_s = L(I_2 - I_0) + G_2 c_m (\theta_2 - \theta_1) + G_t c_t (t_t^f - t_t^i) + Q_p - W\theta_1.$$

Consumul specific de căldură q este:

$$q = \frac{Q}{W} = q_k + q_s = l(I_2 - I_0) + q_m + q_t + q_p - \theta_1 \tag{17}$$

în care:

$$q_m = \frac{G_2 c_m (\theta_2 - \theta_1)}{W} \tag{18}$$

$$q_t = \frac{G_t c_t (t_t^f - t_t^i)}{W} \tag{19}$$

Atunci:

$$q_s = l(I_2 - I_0) + q_m + q_t + q_p - \theta_1 - q_k \tag{20}$$

Dacă se presupune că se folosește un uscător în care căldura suplimentară introdusă în camera de încălzire compensează complect pierderile de căldură în mediul ambiant, căldura folosită la încălzirea dispozitivelor de transport și a materialului brut, — deci cazul unui *uscător teoretic*, — rezultă :

$$q_s = q_m + q_t + q_p .$$

Ecuația (17) devine :

$$q = q_k = l\,(I_2 - I_0) - \theta_1. \qquad (21)$$

Pe de altă parte

$$q_k = l\,(I_1 - I_0).$$

Atunci

$$l\,(I_1 - I_0) = l\,(I_2 - I_0) - \theta_1$$

sau

$$l\,(I_2 - I_1) = \theta_1.$$

Dacă $\theta_1 = 0$, adică temperatura inițială a materialului care se usucă este egală cu zero, $I_1 = I_2 = \text{const}$, adică aerul își schimbă starea în uscător la $I = \text{const}$ (la $\theta_1 = 0$, entalpia aerului în trecerea sa prin camera de uscare rămâne constantă), ceeace este evident, în cazul uscării cu aer preîncălzit, evaporarea umidității făcându-se doar cu căldura luată aerului ; astfel, umiditatea transmite aerului o cantitate de căldură echivalentă cu aceea pe care aerul o consumă pentru evaporarea umidității materialului supus uscării.

Inlocuind în ecuația (21) valorile :

$$I_2 = 0{,}242\,t_2 + x_2 i_2$$

și

$$I_0 = 0{,}242\,t_0 + x_0 i_0,$$

rezultă :

$$q = 0{,}242\,l\,(t_2 - t_0) + l\,(x_2 i_2 - x_0 i_0) = \theta_1.$$

Adunând și scăzând în membrul al doilea $lx_0 i_2$, se obține :

$$q = 0{,}242\,l\,(t_2 - t_0) + l\,(x_2 - x_0) i_2 + l\,(i_2 - i_0)\,x_0 - \theta_1.$$

Deoarece conform relației (16)

$$l\,(x_2 - x_0) = 1,$$

și întrucât :

$$l\,(i_2 - i_0)\,x_0 = lx_0\,(0{,}446\,t_2 + 600 - 0{,}446\,t_0 - 600) = lx_0 \cdot 0{,}446\,(t_2 - t_0), \qquad (22)$$

rezultă :

$$q = l\,(0{,}242 + 0{,}446\,x_0)\,(t_2 - t_0) + (i_2 - \theta_1).$$

Așa dar, în uscătorul teoretic se consumă căldură, pe de o parte pentru evaporarea umidității, în proporție de $(i_2 - \theta_1)$ kcal/kg umiditate, și, pe de altă parte pierderi în aerul de ieșire, în proporție de $l\,(0{,}242 + 0{,}446\,x_0)\,(t_2 - t_0)$ kcal/kg umiditate. De aici rezultă că se realizează un consum mai mic de căldură, dacă :

a) temperatura de intrare a materialului la uscare este mai înaltă ;

b) temperatura aerului care iese din uscător este mai joasă, iar temperatura aerului care intră în calorifer mai înaltă ;

c) consumul specific de aer este mai mic.

Scanned with OKEN Scanner

4. Folosirea diagramei Ramzin (I,x) la calculul uscătoarelor

In majoritatea cazurilor, rezolvarea ecuațiilor de bilanț termic și de materiale se face cu ajutorul diagramei I,x, care reprezintă grafic legătura dintre entalpie și conținutul de umezeală al aerului (v. secțiunea „Bilanțul termic").

Starea aerului se caracterizează prin punctul de intersecție a patru linii: isoterma, linia isentalpică, linia stării higrometrice constante și linia conținutului de umiditate constant.

Dacă în ecuația (17) a consumurilor specifice:

$$q = q_k + q_s = l(I_2 - I_0) + q_m + q_t + q_p - \theta_1.$$

se înlocuește valoarea consumului specific de aer (16):

$$l = \frac{1}{x_2 - x_0},$$

rezultă:

$$q = q_k + q_s = \frac{I_2 - I_0}{x_2 - x_0} + q_m + q_t + q_p - \theta_1.$$

Se vor determina separat consumurile specifice de aer și de căldură pentru un uscător teoretic și pentru unul real.

a) **Calculul consumului specific de căldură și de aer pentru uscătorul teoretic.** Pentru uscătorul teoretic

$$q_m + q_t + q_p - \theta_1 - q_s = 0$$

și deci

$$q_{teor} = \frac{I_2 - I_0}{x_2 - x_0}. \qquad (23)$$

Folosind, pentru calculul uscătorului teoretic, diagrama I,x, determinarea consumului specific de căldură și de aer se face, grafic, în modul următor (fig. 1).

După temperatura inițială dată a aerului, t_0, și starea higrometrică inițială φ_0 se găsește, pe diagramă, punctul A, căruia îi corespunde $x_0 = x_1$ și I_0. Apoi, după linia conținutului constant de umezeală $x_0 = x_1$, se duce o dreaptă până la intersecția în punctul B, cu isoterma dată t_1.

In uscătorul teoretic, schimbul de căldură se face la entalpie constantă a aerului. Deaceea, coborînd din punctul B, după linia isentalpică $I_1 - I_2 = \text{const}$, până la intersecția, fie cu t_2 (temperatura finală a aerului, care este dată), fie cu linia φ_2 (starea higrometrică finală a aerului, dată deasemenea), se găsește punctul C, corespunzător stării finale a aerului. Pentru acest punct se găsește pe diagramă x_2 și $I_2 = I_1$.

Cu ajutorul valorilor găsite, x_0, x_2, I_0 și I_2, se poate calcula consumul specific de căldură [ecuația (23)], cum și consumul specific de aer [ecuația (16)].

Reprezentarea pe diagrama I,x a procesului de uscare cu gaze de ardere amestecate cu aer este dată în fig. 1.

In fig. 2, în punctul A este reprezentat aerul proaspăt cu temperatura t_0 și umezeala x_0. In punctul B' sunt reprezentate gazele de ardere cu tem-

peratura t_0 și umezeala x_0. Amestecul aerului cu gazele de ardere este reprezentat prin punctul B, care se găsește pe linia AB', la distanța determinată de relația:

$$\frac{\text{Cantitatea de gaze de ardere}}{\text{Cantitatea de aer}} = \frac{\overline{AB}}{\overline{BB'}}.$$

Pentru stabilirea punctului B' este suficient să se cunoască temperatura gazelor și umiditatea, care se deduce din reacția de ardere a combustibilului.

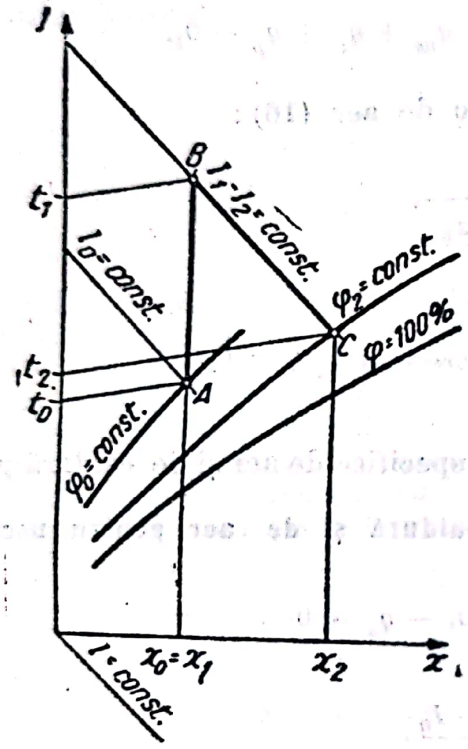


Fig. 1. Diagramă pentru determinarea consumului specific de căldură și aer.

b) **Calculul consumului specific de căldură și de aer pentru uscătorul real.** Uscătorul real se deosebește de cel teoretic, care lucrează între aceleași limite ale procesului, prin următoarele:

— în camera de uscare nu se introduce căldură suplimentară, sau, dacă, totuși se introduce, această

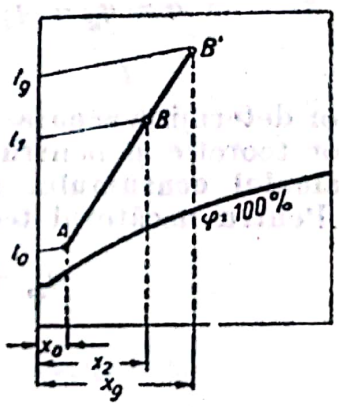


Fig. 2. Procesul de amestec al gazelor de ardere cu aer.

căldură nu este suficientă pentru compensarea tuturor pierderilor de căldură care au loc, sau

— cantitatea de căldură suplimentară introdusă depășește pierderile totale de căldură.

Ecuația bilanțului termic al uscătorului real are forma:

$$l(I_1 - I_2) = q_m + q_t + q_p - \theta_1 - q_s,$$

sau

$$lI_2 = lI_1 + \Delta,$$

unde

$$\Delta = (\theta_1 + q_s) - (q_m + q_t + q_p). \qquad (24)$$

In practică, la efectuarea procesului de uscare se pot întâlni două cazuri:
α) Uscător în care $\Delta > 0$, adică

$$(\theta_1 + q_s) - (q_m + q_t + q_p) > 0,$$

ceeace are loc atunci când cantitatea de căldură $(q + \theta)$ introdusă direct în camera de uscare, depășește toate pierderile de căldură: $q_m + q_t + q_p$.

In diagrama procesului (fig. 3), procesul uscătorului teoretic este reprezentat prin linia ABC; linia BC este linie de $I = \text{const}$.

Pentru $\Delta > 0$, din același punct B, aerul își va schimba starea, în cazul de față nu după linia BC, ci după o linie oarecare BC_1, care se găsește deasupra liniei BC, deoarece entalpia pentru punctul C_1 este mai mare decât entalpia pentru punctul C cu câtimea Δ/l, în kcal/kg aer uscat.

In acest caz, rezolvarea problemei se reduce la găsirea înclinației liniei BC_1, care nu este paralelă cu axa absciselor.

Pentru cazul $\Delta > 0$:

$$l(I_2 - I_1) = \Delta$$

sau

$$\frac{I_2 - I_1}{x_2 - x_1} = \Delta.$$

Această ecuație este adevărată pentru orice punct intermediar al procesului de uscare, ceeace se demonstrează din asemănarea triunghiurilor din diagrama I,x (fig. 3).

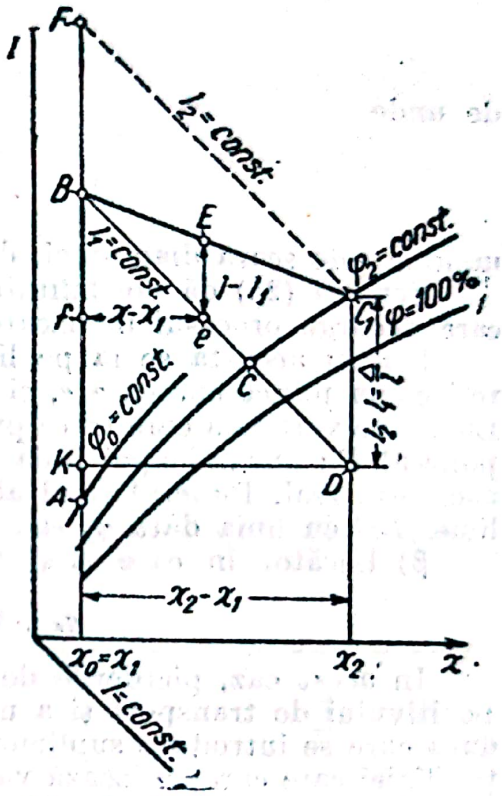


Fig. 3. Diagrama procesului de uscare când $\Delta > 0$.

Pentru orice punct E, luat la întâmplare:

$$\frac{I - I_1}{x - x_1} = \Delta = \text{const.}$$

Din asemănarea triunghiurilor BC_1D și BEe, cum și Bef și BDK, rezultă:

$$\frac{C_1D}{Ee} = \frac{BD}{Be} \text{ și } \frac{KD}{ef} = \frac{BD}{Be},$$

de unde:

$$\frac{C_1D}{Ee} = \frac{KD}{ef}$$

și deci:

$$\frac{I_2 - I_1}{I - I_1} = \frac{x_2 - x_1}{x - x_1}$$

sau

$$\frac{I_2 - I_1}{x_2 - x_1} = \frac{I - I_1}{x - x_1} = \Delta = \text{const.}$$

Dar

$$I - I_1 = Eey\, M_i,$$

și

$$x - x_1 = ef M_x$$

unde M_i și M_x sunt scările respective pentru I și x în diagramă.

Rezultă

$$\frac{\Delta}{m} = \frac{Ee}{ef},$$

de unde

$$Ee = ef\frac{\Delta}{m}, \tag{25}$$

unde m este scara diagramei, determinată prin raportul $m = M_i/M_x$.

Ecuația (25) dă posibilitatea de a găsi direcția sau înclinația liniei după care decurge procesul în uscător pentru $\Delta > 0$.

Pentru aceasta se ia pe linia BC, care reprezintă procesul uscării teoretice, un punct oarecare e, și se măsoară distanța lui ef dela linia $x_0 = x_1$. Luând pe verticala care trece prin punctul e distanța $eE = ef\,\Delta/m$, se găsește punctul E; ducând apoi linia BE, se găsește linia variației stării aerului în uscătorul real. Punctul final al procesului, C_1, se determină prin intersecția liniei BE cu linia dată φ_2 sau t_2.

β) Uscător în care $\Delta \leqslant 0$, adică:

$$q_s + \theta_1 = (q_m + q_t + q_p) \leqslant 0.$$

In acest caz, pierderile de căldură pentru încălzirea materialului, a dispozitivului de transport și a mediului înconjurător sunt mai mari decât căldura care se introduce suplimentar în camera de uscare. Determinarea direcției liniei care caracterizează variația entalpiei aerului va fi analoagă cu cazul precedent, cu diferența că segmentul eE se ia în jos, nu în sus. Reprezentând în diagrama I,x. această uscare reală, consumul de aer și de căldură se obține prin metoda grafică obișnuită, analizată mai sus. Astfel, pentru orice uscător real,

consumul specific de aer este:

$$l = \frac{1}{x_2 - x_1}; \tag{26}$$

consumul specific total de căldură:

$$q = \frac{I_2 - I_0}{x_2 - x_1} + \Sigma q - \theta_1; \tag{27}$$

consumul specific de căldură în calorifer:

$$q_k = \frac{I_1 - I_0}{x_2 - x_0}; \tag{28}$$

consumul specific de căldură în camera de uscare:

$$q_s = \Delta + \Sigma q - \theta_1. \tag{29}$$

Exemplu. Să se calculeze consumul orar de căldură şi aer la uscarea formelor pentru turnătorie, în condiţiile dela punctele 1—6, într'un uscător tunel, în contracurent.

			Forme de nisip		
1	Material de uscat				
2	Debitul de material	G_1	500	kg/h	Dat
3	Umiditatea iniţială	w_1	19	%	Dată
4	Umiditatea finală	w_2	4	%	Dată
5	Lungimea uscătorului		36	m	Dată
6	Secţiunea uscătorului	s	1,5×1,5	m×m	Dată
7	Umiditatea iniţială	W	78	kg	$G\frac{w_1-w_2}{100-w_2}$
8	Temperatura aerului preîncălzit în calorifer	t_1	80	°C	Dată
9	Temperatura aerului la ieşirea din uscător	t_2	35	°C	Dată
10	Cantitatea de material care iese din uscător	G_2	120	kg	$(2)\cdot\frac{100-(3)}{100-(4)}$
11	Căldura specifică a materialului	c_{mat}	0,22	kcal/kg·grd	Tabele
12	Temperatura materialului la intrarea în uscător	θ_1	15	°C	Dată
13	Temperatura materialului la ieşirea din uscător	θ_2	60	°C	Dată
14	Căldura necesară încălzirii materialului	q_{mat}	54	kcal/kg·h	$\frac{(10)}{(7)}(11)[(13)-(12)]$
15	Vagonete ieşite pe oră		1	bucăţi	Dat
16	Greutatea părţii metalice a vagonetului		100	kg	Dată
17	Căldura specifică a metalului din vagonet	c_{met}	0,155	kcal/kg·grd	Dată
18	Greutatea părţii de lemn a vagonetului		20	kg	Dată
19	Căldura specifică a lemnului . .	c_l	0,43	kcal/kg·grd	Dată

Scanned with OKEN Scanner

(continuare)

20	Căldura consumată pentru încălzirea vagonetelor	q_{vag}	14,6	kcal/kg·h	$\frac{(16)(17)[(8)-(12)]+(18)(19)[(13)-(12)]}{(7)}$
21	Suprafața exterioară a uscătorului	S	176	m²	Dată
22	Coeficientul de transmitere a căldurii dela uscător spre exterior	K	2	kcal/m²h·grd	Dat
(23)	Temperatura exterioară a peretelui uscătorului	t_{usc}	57	°C	Dată
24	Căldura pierdută în exterior . .	q_p	176	kcal/kg·h	$\frac{(21)\ (22)\ [(23)-(12)]}{(7)}$
25	Pierderi diferite de căldură . .	q'	50	kcal/kg·h	Apreciate comparativ cu celelalte
26	Total căldură pierdută	Σq	294,6	kcal/kg·h	(14)+(20)+(24)+(25)
27	Lungimea segmentului	C_1D_1	85	mm	Măsurat la scară pe diagramă

Pe o diagramă I,x, se reprezintă procesul de uscare teoretic. Din această diagramă, se stabilește consumul teoretic de aer. La scara diagramei, 500 kg = 5 000 mm

28	Aer teoretic necesar	l_{teor}	58,6	kg/kg	$\frac{5\,000}{(27)}$
29	Pierderi de căldură raportate la 1 kg aer uscat		5,02	kcal/kg	(26)/(28)
30	Pierderile măsurate la scara entalpiei $M_1 = 0,1$ reprezintă un segment de 0,1 mm		50,2	mm	$(29)/M_I$

Se înscrie punctul E în diagramă și la intersecția liniei procesului practic BE cu linia temperaturii date pentru aerul care iese la $t_2 = 35$°C se găsește punctul C, sfârșitul procesului de uscare

31	Consumul de aer pentru procesul practic de uscare	l	84	kg/kg·h	$\frac{5\,000}{CD} = \frac{5\,000}{59,5}$
32	Debitul de aer uscat	I_{ca}	6 550	kg aer uscat/h	(31) (7)

Scanned with OKEN Scanner

(continuare)

33	Presiunea parțială a vaporilor de apă la intrarea în uscător . . . p'_{ea}	10	mm col. H_g	Din diagramă
34	Presiunea parțială în amestec la ieșirea din uscător . . . . . p''_{ea}	24	mm col. H_g	Din diagramă
35	Volumul aerului care intră în uscător . . . . . V_a	7 350	m^3 aer umed/h	(32) $\frac{RT}{p_a} = 6\,550\,\frac{29,27\,(273+80)}{(745-10)\,13,6}$
36	Volumul aerului care iese din uscător . . . . . V''_a	6 050	m^3/h	$6\,550\,\frac{29,27\,(273+35)}{(745-24)\,13,6}$
	Aceste date servesc la dimensionarea ventilatorului.			
37	Consumul de căldură pentru evaporarea unui kilogram de umiditate . . . . . q	1 245	kcal/kg	(2) $\cdot \frac{\overline{AB}}{\overline{CB}}$ —(12)
38	Consumul total de căldură . . . Q	97 000	kcal/h	(37)(7)

5. Diferite variante ale proceselor de uscare

Procesul de uscare descris mai sus este un proces simplu. Există un mare număr de variante și combinații ale acestui proces, dintre care vor fi descrise cele mai importante.

a) **Uscarea cu preîncălzirea aerului în camera de uscare.** În acest caz, o parte sau întreaga cantitate de căldură q_s necesară pentru eliminarea umidității se introduce chiar în camera de uscare.

La încălzirea aerului în camera de uscare și pentru o stare finală dată a aerului, procesul de uscare se poate realiza cu diferite cantități de căldură, q_s, introduse în uscător.

Fig. 4. Diagramă pentru reprezentarea variantelor procesului de uscare, cu preîncălzirea aerului în camera de uscare.

Din diagrama din fig. 4 rezultă că se poate ajunge la același punct C, după diferite direcții ale liniei BO (BC, $B'O$, $B''O$).

Scanned with OKEN Scanner

Considerând $q - \theta = 0$ și conducând procesul de uscare după linia ABC, rezultă (fig. 4):

$q = m\frac{AB}{DC}$ — consumul total de căldură;

$q_k = m\frac{AB}{DC}$ — consumul de căldură în calorifer;

$q_s = 0$ — consumul de căldură suplimentară în uscător;

$t_1 = 95°C$ — temperatura maximă a aerului.

In mod practic, acest fel de uscare este o uscare fără încălzire suplimentară a aerului în uscător.

Pentru $AB'C$:

$q = m\frac{AB}{DC}$ — consumul total de căldură;

$q_k = m\frac{AB'}{DC}$ — consumul de căldură în calorifer;

$q_s = m\frac{BB'}{DC}$ — consumul de căldură suplimentară în uscător;

$t_1 = 50°C$ — temperatura maximă a aerului.

Pentru $AB''C$:

$q = m\frac{AB}{DC}$ — consumul total de căldură;

$q_k = m\frac{AB''}{DC}$ — consumul de căldură în calorifer;

$q_s = m\frac{BB''}{DC}$ — consumul de căldură suplimentară în uscător;

$t_1 = 35°C$ — temperatura maximă a aerului.

Pentru AC:

$q = m\frac{AB}{DC}$ — consumul total de căldură;

$q_k = 0$ — consumul de căldură în calorifer;

$q_s = m\frac{AB}{DC}$ — consumul de căldură suplimentară în uscător;

$t_1 = 35°C$ — temperatura maximă a aerului.

Analizând toate cele patru variante ale procesului de uscare cu preîncălzirea aerului în camera de uscare, rezultă că:

— pentru o stare inițială și finală dată a aerului, consumul total de căldură pentru uscare nu variază cu variația temperaturii de preîncălzire a aerului;

— consumul de căldură în calorifer scade cu scăderea temperaturii aerului;

— consumul de căldură suplimentară crește corespunzător.

Scanned with OKEN Scanner

Temperatura maximă a aerului în uscător este atinsă în absența preîncălzirii suplimentare a aerului în uscător, iar temperatura minimă — în absența preîncălzirii aerului în calorifer. Deaceea, încălzirea suplimentară a aerului în uscător se folosește în toate cazurile în care nu trebue să existe o temperatură ridicată a aerului în uscător.

Construcția diagramei procesului real de uscare cu încălzirea suplimentară a aerului în camera de uscare pentru o stare inițială și finală dată a aerului se face în modul următor:

Din punctul C — starea finală a aerului — se duce linia $I_2 = \text{const}$, iar din punctul A — starea inițială a aerului — linia $x_0 = \text{const}$, până la intersecția lor în punctul B. Presupunând diferite temperaturi de încălzire a aerului în calorifer, se duc în punctul C dreptele CB', CB'' etc., astfel încât temperatura la care se încălzește aerul să nu depășească limita dată, admisibilă pentru materialul respectiv.

b) **Uscarea cu recircularea agentului de uscare.** Schema acestor uscătoare este dată în fig. 5. Aerul umed ieșit din uscător cu parametrii corespunzători punctului C, se ramifică: o parte se evacuează în atmosferă, iar cealaltă parte se întoarce la ventilator. In locul aerului umed evacuat se introduce o cantitate egală de aer proaspăt cu parametrii corespunzători punctului A. Amestecul lor este reprezentat prin punctul M, definit prin relația:

$$\frac{\text{Cantitatea de aer proaspăt}}{\text{Cantitatea de aer recirculat}} = \frac{\overline{MC}}{\overline{AM}}.$$

Procesul de uscare fără recirculare este reprezentat prin $AB'C$. Consumul de căldură pentru uscarea cu recirculare este:

$$q = l\,(I_1 - I_0)$$

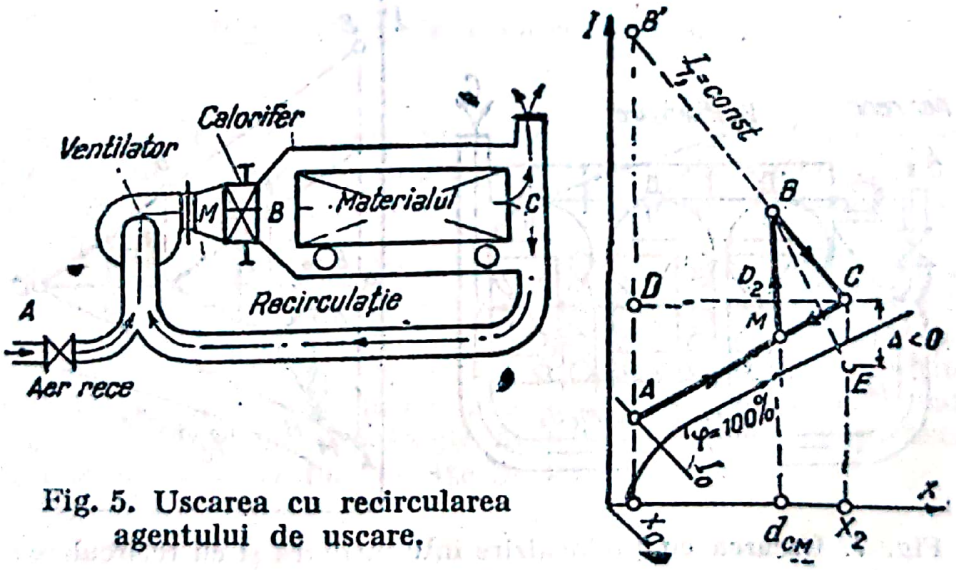


Fig. 5. Uscarea cu recircularea agentului de uscare.

și nu se deosebește de cel fără recirculare. Totuși, uscarea cu recircularea agentului de uscare prezintă următoarele avantaje:

— permite uscarea materialelor care se pot usca numai în aer umed;

— dă posibilitatea de a conduce procesul de uscare la diferențe mici ale temperaturii aerului, la intrarea lui în camera de uscare și la ieșirea din aceasta;

— permite trecerea aerului prin uscător cu viteze mari;

— permite reglarea exactă a umidității aerului în camera de uscare.

Scanned with OKEN Scanner

La alegerea sistemului cu sau fără recirculare trebue să se țină seamă de economia de căldură, pe de o parte, și de costul investițiilor și al energiei electrice, pe de altă parte.

Trasarea procesului uscătorului real pe diagrama I,x se execută ca și

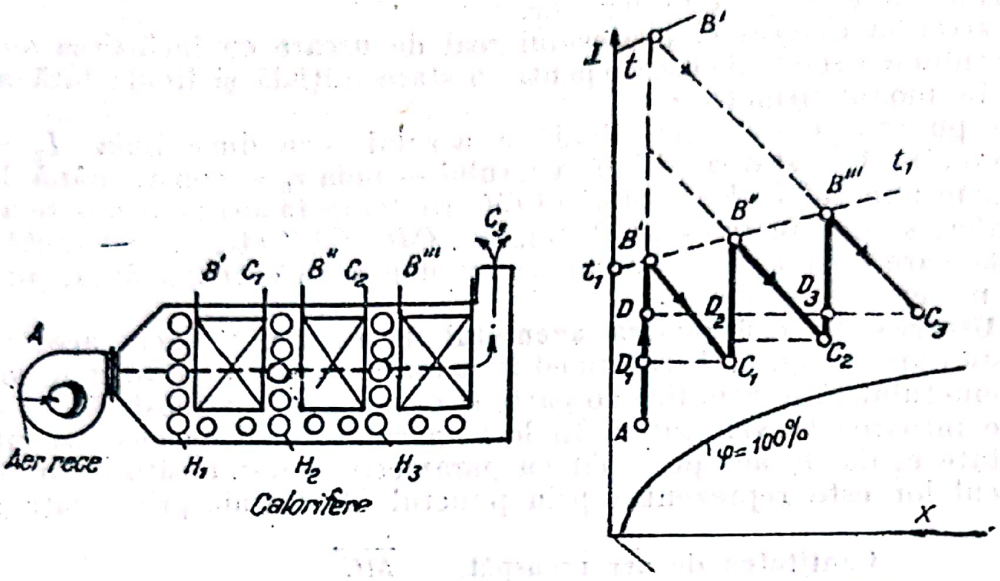


Fig. 6. Uscarea cu preîncălzire intermediară.

pentru un proces de uscare simplu, luând pe verticală dela un punct arbitrar pe linia BC un segment corespunzător CE și ducând din punctul B politropa procesului real până la valoarea dată t_2 sau φ_2.

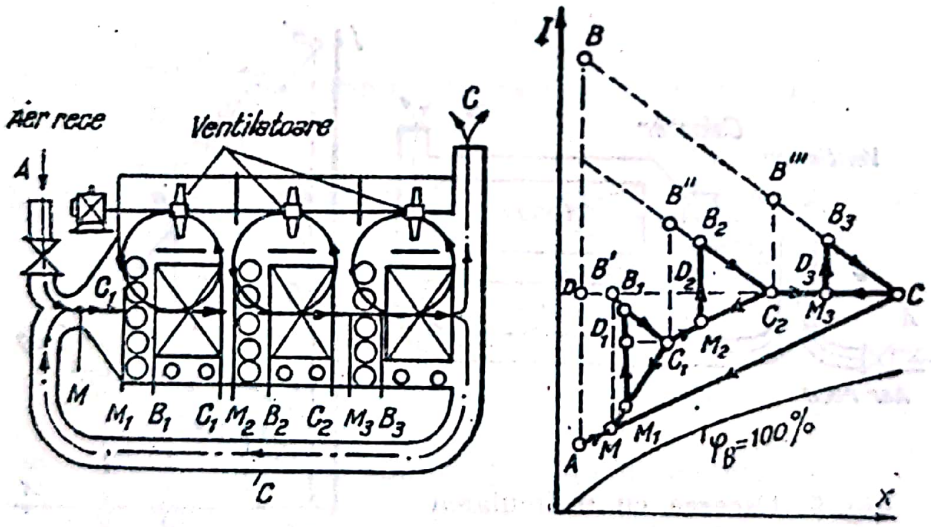


Fig. 7. Uscarea cu preîncălzire intermediară și cu recircularea aerului în fiecare zonă.

c) **Uscarea cu preîncălzire intermediară.** La acest sistem, uscătorul se compune din mai multe zone; în fiecare dintre aceste zone aerul realizează un proces de uscare simplu, fiind încălzit pe suprafețele de încălzire intermediare ale caloriferelor H_1, H_2 și H_3 până la temperaturile inițiale necesare t_1', t_1'', t_1''' sau până la una și aceeași temperatură t_1 (fig. 6).

d) **Uscarea cu preîncălzire intermediară şi cu recircularea aerului utilizat în fiecare zonă.** In uscătoarele de acest tip (fig. 7) aerul utilizat al fiecărei zone se bifurcă : o parte trece din nou în ventilator, se amestecă cu aer proaspăt, trece prin calorifer şi intră din nou în camera de uscare a zonei date, iar cealaltă parte intră în caloriferul zonei următoare unde, amestecându-se cu partea de aer utilizat, recirculat, al acestei zone, trece în zona a doua a uscătorului, etc.

In comparaţie cu uscătoarele care au numai preîncălzire intermediară cu acelaşi număr de zone, aceste uscătoare prezintă avantajul că, pentru aceiaşi indici economici, dau posibilitatea de a reduce temperatura aerului în camera de uscare până la limite mai joase.

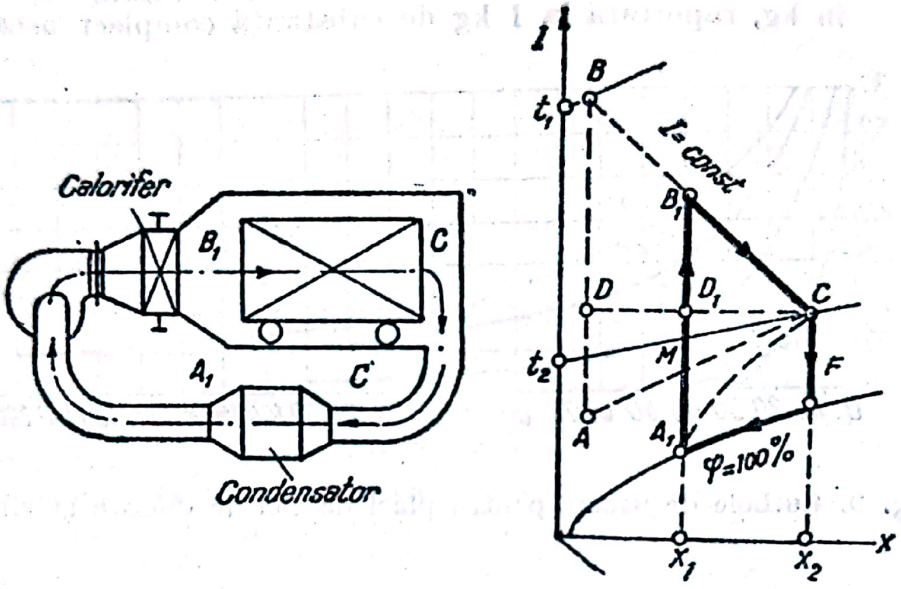


Fig. 8. Uscarea în circuit închis.

Astfel de uscătoare sunt mult utilizate în industrie, deoarece sunt economice şi fac posibilă uscarea la temperaturi joase şi cu excese mici de temperatură ; o viteză de uscare mai mare se poate obţine prin mărirea vitezei de trecere a aerului.

e) **Uscarea în circuit închis.** In uscătoarele de acest tip (fig. 8), la ieşirea din uscător, aerul utilizat trece printr'un condensator de suprafaţă sau printr'un condensator de amestec, în care, răcindu-se, pierde o parte din umiditate. De aici, aerul răcit (cu un grad înalt de saturaţie şi cu un conţinut redus de umiditate) pătrunde din nou în calorifer şi apoi în camera de uscare. Uscătoarele cu circulaţie închisă se folosesc în cazurile când uscarea necesită aer curat şi când materialele trebue uscate în aer umed.

DINAMICA USCĂRII

1. Viteza procesului de uscare

a) **Noţiuni generale.** Durata procesului de uscare depinde de viteza de uscare, adică de cantitatea de umiditate, în kg, eliminată într'o oră pe 1 m² de suprafaţă a materialului care se usucă.

Durata totală de uscare, τ, poate fi exprimată prin relația:

$$\tau = \frac{G(u_1 - u_2)}{AUS}, \qquad (37)$$

unde:

G este cantitatea de substanță complect uscată în materialul care se usucă, în kg;
U — viteza de uscare, în kg/m²·h;
S — suprafața totală a materialului care se usucă, în m²;
A — un coeficient;
u_1 și u_2 — umiditatea inițială și cea finală a materialului care se usucă, în kg, raportată la 1 kg de substanță complect uscată.

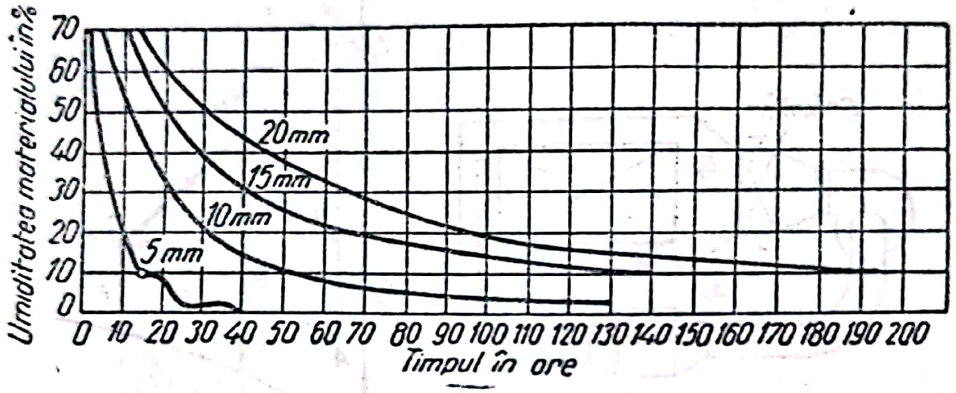


Fig. 9. Curbele de uscare pentru plăci de clei de diferite grosimi.

Deoarece durata uscării este invers proporțională cu viteza de uscare, urmează că productivitatea uscătorului este direct proporțională cu aceasta din urmă.

Viteza de uscare variază continuu în decursul întregului proces, micșorându-se odată cu micșorarea conținutului de umiditate al materialului care se usucă. Variația ei nu este însă uniformă, ci se schimbă pentru fiecare caz concret în parte, după o curbă asimptotică la axa absciselor. In majoritatea cazurilor practice, materialele umede cedează 90% din umiditatea lor în prima jumătate a timpului total de uscare, iar restul de 10%, în a doua jumătate.

La calculul uscătoarelor trebue cunoscută relația funcțională între viteza de uscare și timp, adică trebue cunoscută curba vitezei de uscare. Aceasta se obține, în practică, prin cercetarea experimentală a regimului procesului de uscare în uscătoare industriale și de laborator; apoi datele numerice obținute se interpretează grafic.

Un exemplu de astfel de curbe sunt curbele de uscare ale plăcilor de clei de diferite grosimi, reprezentate în fig. 9. După aceste curbe se poate găsi ușor durata uscării în condiții date. Astfel, dacă se usucă plăci de clei cu grosimea de 10 mm, dela umiditatea inițială de 60% până la umiditatea finală de 10%. durata uscării va fi de aproximativ 44 ore.

Din aceleași curbe rezultă că, între anumite limite de umiditate, uscarea decurge relativ repede și uniform, iar apoi umiditatea scade atât de încet, încât curba respectivă devine aproape paralelă cu axa absciselor.

In general, viteza de uscare fiind factorul care determină durata procesului, ea constitue problema principală la alegerea dimensiunilor și a tipului

uscătorului. Această problemă este destul de complicată, dacă se ține seamă de numărul mare de factori de care depinde la rândul ei, viteza de uscare, ca:

— natura materialului care se usucă: structura lui, compoziția chimică, modul de legare a umidității, etc.;

— forma materialului care se usucă: dimensiunile bucăților și grosimea stratului (care au o mare influență, ele condiționând raportul dintre suprafața și volumul materialului care se usucă: cu cât suprafața materialului este mai mare, cu atât uscarea se face nai repede);

— cantitatea de umiditate care trebue eliminată;

— intensitatea amestecării materialului care se usucă: cu cât materialul se amestecă mai bine, cu atât suprafața activă de evaporare și viteza de uscare sunt mai mari;

— temperatura de uscare: cu cât temperatura este mai înaltă, cu atât uscarea se face mai repede;

— umiditatea și temperatura aerului în uscătoarele cu aer: cu cât temperatura aerului este mai înaltă și starea lui higrometrică mai scăzută, cu atât uscarea decurge mai repede.

— viteza de mișcare a agentului de încălzire: cu cât agentul de încălzire se va deplasa cu o viteză mai mare, cu atât schimbul de căldură între acesta și corpul care se usucă va fi mai intens;

— construcția uscătorului (de acest factor depind mulți dintre factorii enumerați mai sus);

— uniformitatea uscării. Acest factor este atât de important, încât el schimbă uneori întregul proces al uscării. Dacă o parte oarecare din material nu s'a uscat, atunci procesul uscării întregii șarje trebue continuat până la uscarea acestei părți, ceeace duce la lungirea procesului și la o uscare prea înaintată a unei porțiuni considerabile de produs, etc.

Deoarece, din cauza multiplilor factori care influențează durata de uscare, problema este foarte complicată, practic, la calculul și la construcția uscătoarelor este preferabil să se pornească dela date obținute experimental pentru fiecare caz concret în parte.

La evaporarea umidității libere, fiecărei temperaturi îi corespunde o anumită presiune de vapori, egală cu presiunea vaporilor saturanți ai lichidului la temperatura dată. Această dependență corespunde presiunii de vapori în contact cu suprafața orizontală a lichidului. Când această condiție nu este îndeplinită (menisc concav în pori, capilare, fisuri), presiunea de vapori este mai mică.

Când vaporii de apă din aerul care este în contact cu materialul au o presiune parțială mai mică, uscarea este posibilă și umiditatea de pe suprafața materialului trece în aer prin difuziune.

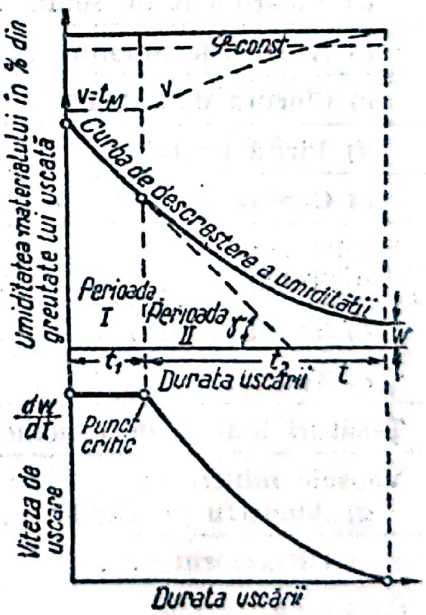


Fig. 10. Descreșterea umidității și vitezei de uscare a materialului la valorile constante ale temperaturii și ale stării higrometrice.

Ridicarea temperaturii, cum și accelerarea vitezei de trecere a agentului de uscare (aerul) pe suprafața materialului, au ca urmare creșterea vitezei de evaporare a umidității. Totuși, atât temperatura, cât și viteza de trecere a agentului de uscare, nu trebue să depășească anumite limite bine stabilite, funcție de

proprietăţile şi de destinaţia fiecărui material supus uscării. Depăşirea acestor limite duce la degradarea materialului respectiv (v. tabela 1).

La un anumit conţinut de apă, viteza uscării începe să descrească şi timpul scurs ulterior se numeşte *perioada vitezei descrescânde*. Acest conţinut specific de apă se numeşte umiditate critică.

În perioada vitezei descrescânde, suprafaţa materialului nu mai este în întregime umedă; suprafaţa uscată creşte continuu; umiditatea din interiorul materialului difuzează spre suprafaţă, unde se evaporă.

Micşorarea umidităţii materialului tinde către o limită — *umiditatea de echilibru* — care depinde de natura materialului, umiditatea aerului şi de temperatură.

In tabela 2 este dată umiditatea de echilibru pentru unele materiale, funcţie de starea higrometrică a aerului, la temperatura de 25°C.

Punctul de trecere dela perioada vitezei de uscare constante la cea de viteză descrescândă se numeşte punct critic (fig. 10), iar umiditatea corespunzătoare lui, umiditate critică.

Caracteristica unor materiale *Tabela 1*

Denumirea materialului	Aspectul materialului brut	Temperatura limită în uscător °C	Umiditatea iniţială %	Umiditatea finală %
Produse materiale şi substanţe din industria chimică:				
a) Bicarbonat de sodiu	Cristalin	80 — 90	7 — 8	0,1
b) Azotat de amoniu	Cristalin	70	3	0,25
c) Clorură de calciu	Cristalin	600 — 800	15	1,0
d) Pirită friabilă	Friabil	100 — 350	10	0,5
e) Captax	Pastă	60 — 70	40	1
Explozivi:				
a) Tetril	Cristalin	50 — 60	25 — 30	0,02
b) Trotil	Cristalin	65 — 68	5 — 7	0,05
c) Ten	Cristalin	60	25 — 30	0,05
Ţesături înainte de cauciucare	—	100 — 120	2	0,5
Vopsele minerale:				
a) Albastru de Berlin	Pastă	60	50	4
b) Ultramarin	Pastă	100	50	2
Cărămidă	—	80 — 120	20 — 25	3 — 6
Produse ceramice	—	60 — 250	9 — 32	0
Combustibil:				
a) Lignit	Bucată	80 — 90	53	15
b) Cărbune de pământ	Bucată	80 — 90	16	12
c) Turbă	Bucată	350 — 400	85 — 90	22 — 26
Material de mobilier	Scânduri, grinzi	70 — 80	36 — 60	10 — 12

Scanned with OKEN Scanner

2. USCAREA IN CONDIŢII CONSTANTE

(t şi φ constante în timp şi pe suprafaţa materialului)

In perioada vitezei constante, viteza de uscare U (cantitatea de umiditate evaporată în unitatea de timp) este direct proporţională cu diferenţa dintre umiditatea de saturaţie x_s a aerului la temperatura materialului şi umiditatea x_0 a aerului la temperatura mediului:

$$U = \frac{dW}{dt} = K_2 S (x_s - x_0), \qquad (30)$$

unde:

dW este cantitatea de apă evaporată în timpul dt;
S — suprafaţa materialului, în m²;
K_2 — coeficient de evaporare, în kg/m²·h.

Tabela 2

Umiditatea de echilibru, în % pentru unele materiale, în funcţie de starea higrometrică a aerului la temperatura de 25°C

Material	Starea higrometrică a aerului, în %										Observaţii
	10	15	20	30	40	50	60	70	80	90	
Bumbac	2,6	—	3,7	4,4	5,2	5,9	6,8	8,1	10,0	14,3	Ţesătură
Lână	4,7	—	7,0	8,9	10,8	12,8	14,9	17,2	16,9	23,4	Mosor (ghem)
Mătase	3,2	—	5,5	6,9	8,0	8,9	10,2	11,9	14,3	18,8	Mosor (ghem)
In	1,9	—	2,9	3,6	4,3	5,1	6,1	7,0	8,4	10,2	Ţesătură
Celuloză	—	3,55	—	5,8	—	6,3	—	7,8	—	10,5	
Hârtie de scris	3,0	—	4,2	5,2	6,2	7,2	8,3	9,9	11,9	14,2	
Piele	5,0	—	8,5	11,2	13,6	16,0	18,3	20,6	24,0	29,2	Tăbăcită
Cauciuc vulcanizat	0,11	—	0,21	0,32	0,44	0,54	0,66	0,76	0,88	0,99	Anvelope
Lemn	3,0	—	4,4	5,9	7,6	9,3	11,3	14,0	17,5	22,0	
Săpun	1,9	—	3,8	5,7	7,6	10,0	12,9	16,1	19,8	23,8	
Tutun	5,4	—	8,6	11,0	13,3	16,0	19,5	25,0	33,5	50,0	Ţigarete
Pâine albă	0,5	—	1,7	3,1	4,5	6,2	8,5	11,1	14,5	19,0	
Făină	2,6	—	4,1	5,3	6,5	8,0	9,9	12,4	15,4	19,1	
Cereale	—	—	5,8	7,8	9,7	11,3	13,6	15,6	17,5	—	După Hoffman (grâu, secară, ovăz)
Mere	—	—	—	5,0	—	11,0	18,0	25,0	40,0	60,0	
Cocs	—	0,33	—	0,6	—	1,02	—	1,48	—	1,89	
Cărbune activ	—	9,5	—	22,8	—	28,3	—	30,0	—	32,7	
Cărbune din regiunea Moscovei	—	—	—	6,4	—	9,9	—	13,6	15,5	—	După experienţele V.T.I.

Același lucru se poate exprima prin:

$$U = \frac{dW}{dt} = K_1 S (p_s - p_v), \tag{31}$$

unde:

p_s este presiunea de saturație a vaporilor la temperatura materialului;
p_v — presiunea parțială a vaporilor în aer;
K_1 — coeficient de evaporare, în kg/m²·h·col mm Hg.

In cazul când mișcarea aerului este paralelă cu suprafața materialului care se usucă, valoarea lui K_1 este dată de relația

$$K_1 = 0{,}0745\,(w\gamma)^{0,8} \tag{32}$$

în care:

w este viteza aerului, în m/s;
γ — greutatea specifică a aerului, în kgf/m³.

Această valoare crește de aproximativ două ori, când curentul de aer este perpendicular pe suprafața de uscare.

Legătura dintre coeficienții K_1 și K_2 este dată de relația:

$$K_2 = \frac{760}{0{,}622} K_1 \approx 1\,220 K_1. \tag{33}$$

Presupunând existența similitudinii între procesele de transmitere a căldurii și cele de evaporare, se poate determina valoarea coeficientului de evaporare a apei în aer, K_2, cunoscând mărimea coeficientului de transmitere a căldurii, α:

$$K_2 = 4{,}25\alpha. \tag{34}$$

Aceste relații sunt aproximative și sunt valabile pentru procese de uscare care decurg similar cu cele de schimb de căldură.

In perioada vitezei descrescânde, viteza de uscare este dată de relația:

$$\frac{dW}{dt} = SK \frac{w - w_e}{w_c - w_e} (x_s - x_0), \tag{35}$$

în care:

K este o constantă de uscare;
w — umiditatea materialului, în kg/m³ de material;
w_e — umiditatea de echilibru, în kg/m³;
w_c — umiditatea critică, în kg/m³.

Notând cu M numărul de metri cubi de material supus uscării, rezultă:

$$dW = -M d(w - w_e). \tag{36}$$

Inlocuind în relația (35), se obține:

$$-\frac{M d(w - w_e)}{dt} = KS \frac{w - w_e}{w_c - w_e} (x_s - x_0).$$

Separând variabilele și integrând, se obține:

$$\int_{w - w_e}^{w_c - w_e} -\frac{d(w - w_e)}{w - w_e} = K \frac{S}{M} \int_0^t \frac{x_s - x_0}{w_c - w_e} dt$$

$$\ln \frac{w_c - w_e}{w - w_e} = K \frac{S}{M} \frac{x_s - x_0}{w_c - w_e} t$$

Se notează :

$$k = K \frac{S}{M} \frac{x_s - x_0}{w_0 - w_e};$$

k este dat de relația :

$$k = \frac{\tau l^2}{4t}, \qquad (37)$$

în care :

k este constanta de uscare, în cm²/h ;
l — grosimea materialului care se usucă, în cm ;
t — timpul de uscare, în h.

Valorile pentru τ se găsesc în diagrama din fig. 11, în funcție de raportul E dintre umiditatea de echilibru a materialului la momentul t, $(w = w_e)_t$, și la momentul inițial $(w - w_e)_i$.

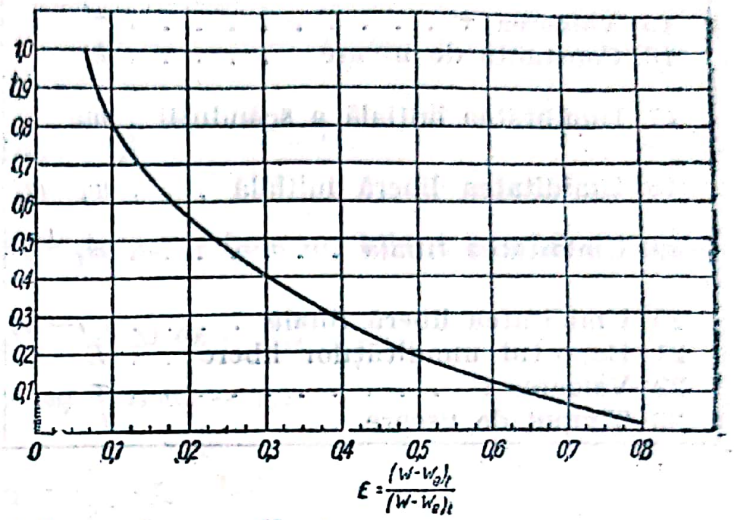


Fig. 11. Diagrama pentru calculul uscării în perioada vitezei descrescânde.

In rezolvarea problemelor de uscare se pleacă dela coeficienți stabiliți în laborator la uscarea în condiții similare și cu ei se calculează apoi uscarea în condițiile industriale de lucru.

Exemplu. Să se stabilească timpul de uscare pentru scânduri de lemn, în condițiile dela punctele 1—3. O încercare în condiții similare s'a făcut conform punctelor 4—8.

1 Grosimea scândurii	l	7,5	cm	Dată
2 Umiditatea inițială		25	%	Dată
3 Umiditatea finală		10	%	Dată
4 Grosimea scândurii de încercare	l'	1,27	cm	Dată
5 Umiditatea inițială a materialului de încercare		35	%	Dată
6 Umiditatea finală a materialului de încercare		12	%	Dată
7 Durata uscării de încercare . . .	t'	9,5	h	Dată
8 Umiditatea de echilibru a materialului		7	%	Dată
9 Umiditatea inițială la încercare	w'_i	0,538	kg/kg	$\frac{(5)}{100-(5)}$
10 Umiditatea de echilibru	w_e	0,075	kg/kg	$\frac{(8)}{100-(8)}$
11 Umiditatea liberă inițială . .	$(w'-w_e)_i$	0,463	kg/kg	(9)—(10)
12 Umiditatea finală de încercare	w'_f	0,136	kg/kg	$\frac{(6)}{100-(6)}$

13	Umiditatea liberă finală . . .	$(w'-w_e)_f$	0,061	kg/kg	(12)—(10)
14	Raportul dintre umiditatea liberă finală și cea inițială	E'	0,132	—	$\frac{(13)}{(11)}$
15	Valoarea τ'	τ'	0,753	—	Fig. 11
16	Constanta de uscare	k	0,0312	cm²/h	Ecuația (37)
17	Umiditatea inițială a scândurii .	w_i	0,3333	kg/kg	$\frac{(2)}{100-(2)}$
18	Umiditatea liberă inițială . . .	w_i-w_e	0,2580	kg/kg	(17)—(10)
19	Umiditatea finală	w_f	0,1111	kg/kg	$\frac{(3)}{100-(3)}$
20	Umiditatea liberă finală	w_f-w_e	0,0358	kg/kg	(19)—(10)
21	Raportul umidităților libere . .	E	0,1387		(20)/(18)
22	Valoarea τ'	τ	0,715		Fig. 11
23	Timpul de uscare	t	322	h	Ecuația (37)

3. Uscarea în condiții variabile

Deobicei uscarea se face în condiții variabile, deoarece aerul circulând în uscător își mărește continuu conținutul de umezeală și totodată se răcește. In fig. 12 se arată schema uscării în condiții variabile.

Se poate considera că, în acest caz, există proporționalitate între cantitatea de apă evaporată și diferența dintre conținuturile de umezeală ale aerului :

$$\frac{dW}{t} = K(x_s - x_0)\,dS. \tag{38}$$

Se notează cu L — cantitatea de aer care trece prin uscător, și cu dx — creșterea conținutului de umezeală a aerului L în porțiunea de suprafață dS.

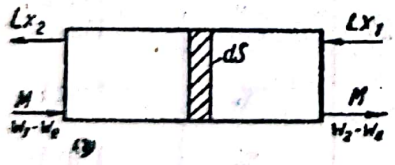


Fig. 12. Schema uscării în condiții variabile.

$$L\,dx = \frac{dW}{t}.$$

Inlocuind în relația (38), rezultă :

$$L\,dx = K(x_s - x_0)\,dS. \tag{39}$$

Separând variabilele și integrând dela x_1 la x_2 și dela 0 la S, se obține :

$$L \ln \frac{x_s - x_1}{x_s - x_2} = KS.$$

Deci, pentru ca uscarea să se facă într'o oră, uscătorul trebue să prezinte suprafața :

$$S = \frac{L}{K} \ln \frac{x_s - x_1}{x_s - x_2}. \tag{40}$$

Valorile coeficientului k se determină experimental.

Ecuaţia (40) se poate aplica numai primei perioade de uscare; când însă umiditatea materialului atinge punctul critic, suprafaţa activă S se micşorează proporţional cu raportul dintre umiditatea liberă şi umiditatea critică

$$S' = S \frac{w - w_e}{w_c - w_e}.$$

Ecuaţia (39) devine:

$$L\,dx = K(x_s - x_0)\frac{w - w_e}{w_c - w_e}\,dS. \tag{41}$$

Pentru a obţine pe w în funcţie de x_0 se face un bilanţ parţial de materiale (v. fig. 12):

$$M(w_1 - w_e) + Lx_0 = M(w - w_e) + Lx_2$$

$$M(w_1 - w) = L(x_2 - x_0)$$

$$w = w_1 - \frac{L}{M}(x_2 - x_0).$$

Ecuaţia (41) devine:

$$L\,dx = K(x_s - x_0)\frac{w_1 - \frac{L}{M}(x_2 - x_0) - w_e}{w_c - w_e}\,dS.$$

Separând variabilele şi integrând ecuaţiile:

$$\int_{x_1}^{x_2} \frac{dx}{(x_s - x_0)\left[w_1 - \frac{L}{M}(x_2 - x_0) - w_e\right]} = \int_0^S \frac{K}{L(w_c - w_e)}\,dS, \tag{42}$$

se obţine:

$$\frac{M}{x_s + A - x_2} \ln \frac{(x_s - x_1)A}{(x_s - x_2)(x_1 + A - x_2)} = \frac{K}{w_c} S, \tag{43}$$

în care:

$$A = \frac{(w_1 - w_e)M}{L};$$

S este suprafaţa necesară pentru perioada a doua de uscare.

Valoarea coeficientului de uscare K, în kg/m²·h, trebue determinată printr'o încercare de uscare experimentală, în aceleaşi condiţii care se presupun că există în instalaţiile industriale.

Exemplu. Intr'un uscător-tunel se usucă un material poros în condiţiile arătate la punctele 1—11 din tabela de mai jos. Dintr'o încercare făcută în condiţii de uscare apropiate de cele reale s'au obţinut rezultatele dela punctele 12—16. Să se calculeze debitul de aer necesar şi durata uscării.

1	Conţinutul de apă iniţial al materialului . . . . . w_i	50	%	Dat
2	Conţinutul de apă final al materialului . . . . . w_f	3,5	%	Dat
3	Temperatura aerului la intrarea în uscător (termometrul uscat)	122	°C	Dată
4	Temperatura termometrului umed la intrarea aerului în uscător .	37,5	°C	Dată
5	Supratemperatura materialului din cauza radiaţiei	2,8	°C	Dată
6	Temperatura de intrare a materialului în uscător	41	°C	Dată
7	Temperatura aerului la ieşirea din uscător	68	°C	Dată
8	Umiditatea de echilibru a materialului . . . . . w_e	1,5	%	Dată
9	Debitul de material umed (la intrare)	2 260	kg/h	Dat
10	Suprafaţa specifică a materialului	0,0615	m^2/kg	Dată
11	Greutatea specifică a materialului uscat	640	kgf/m^3	Dată
12	Umiditatea critică determinată w_c	20	%	Dată
13	Viteza de uscare în perioada I	2,44	$kg/m^2 \cdot h$	Dată
14	Temperatura aerului în timpul încercării	66	°C	Dată
15	Temperatura termometrului umed în timpul încercării	37,5	°C	Dată
16	Temperatura materialului la încercare	40	°C	Dată
17	Conţinutul de umezeală a aerului la intrare . . . . . x_i	0,0075	kg/kg	Din diagrama psihrometrului şi diagrama I,x
18	Conţinutul de umezeală a aerului la ieşire . . . . . x_2	0,0294	kg/kg	Idem
19	Apa luată de 1 kg aer uscat . . $x_2 - x_i$	0,0219	kg/kg	(18)—(17)
20	Material uscat în 100 kg material umed la intrare	50	kg	Dat
21	Material uscat, trecut prin uscător M	1 130	kg/h	(9) : 2
22	Apă intrată cu materialul umed în uscător	1 130	kg/h	(9)—(21)
23	Apă ieşită cu materialul uscat din uscător	41	kg/h	$\frac{0,035}{0,965} \cdot 1\,130$
24	Apă evaporată în uscător . . . Q	1 089	kg/h	(23)—(22)
25	Debit de aer necesar L	49 700	kg/h	(24)/(19)

26	Conținutul de umezeală al aerului în timpul încercării . . . . . x_0	0,0306	kg/kg	Determinat cu ajutorul diagramei I,x (fig. 13) urmărind pe isoterma de 66 °C până la întretăierea cu aceeași linie de conținut caloric constant
27	Conținutul de umezeală la saturație, la 40 °C . . . . . x_s	0,0495	kg/kg	Din diagrama I, x (fig. 13), urmărind pe isoterma de 40 °C până la linia de saturație
28	Coeficientul de uscare . . . . . K	129	kg/m²·h	Ecuația (38) în care se cunoaște: $\frac{dW}{dt}$ (dat), $(x_s - x_0)$ și $S = 1$ m²
29	Apă conținută în material la umiditatea critică	283	kg/h	$1130 \cdot \frac{0,2}{0,8}$
30	Apa îndepărtată în perioada I	847	kg/h	(22)—(28 b)
31	Conținutul de umezeală a aerului la terminarea perioadei I . . . x_1	0,0124	kg/kg	Bilanțul (25) $[x_1 - (17)] =$ $= (29)$
32	Suprafața necesară în perioada I, S_1	237	m²	Ecuația (40)
33	Debitul volumetric al materialului, V	1,77	m³/h	(21)/(11)
34	Umiditatea critică a materialului, w_c	160	kg/m³	$\frac{0,2}{0,8} \cdot (11)$
35	Umiditatea de echilibru pe m³, w_e	9,75	kg/m³	$\frac{0,15}{0,985} \cdot (11)$
36	Umiditatea liberă . . . . . $w_c - w_e$	150,25	kg/m³	(34)—(35)

Suprafaţa de uscare în perioada II se calculează cu formula (42). Făcând înlocuirile, se obţine:

$$S_2 = 2{,}05 \int_{x=0{,}0075}^{x=0{,}0124} \frac{dx}{(0{,}0495 - x)(x - 0{,}00702)}.$$

Integrarea se face grafic (fig. 14) pe o diagramă care are în abscisă x, iar în ordonată, valoarea

$$\frac{1}{(0{,}0495 - x)(x - 0{,}00702)}.$$

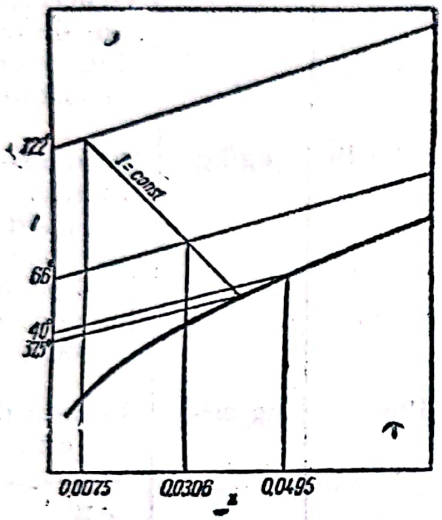


Fig. 13. Diagrama procesului de uscare.

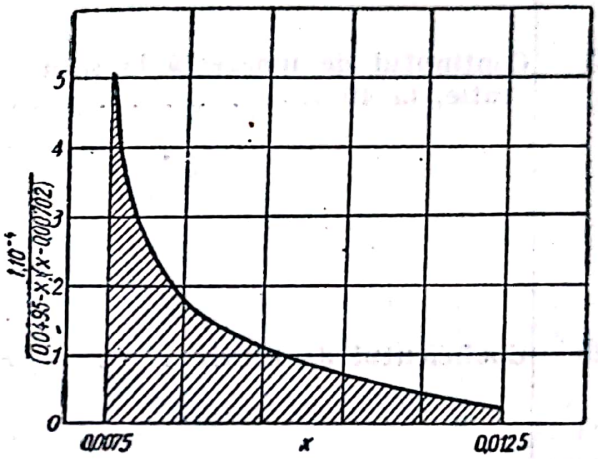


Fig. 14. Graficul de integrare a suprafeţei uscătorului.

37	Suprafaţa de uscare în perioada II	S_2	119	m²	Găsit ca mai sus, sau din ecuaţia (43)
38	Suprafaţa materialului	S	69,5	m²	(21)/(10)
39	Timpul de uscare necesar în perioada I	t_1	3,42	h	(32)/(38)
40	Timpul de uscare necesar în perioada II	t_2	1,72	h	(37)/(38)
41	Timpul total de uscare	t	5,14	h	(39)+(40)

INSTALAŢII DE USCARE

1. Clasificare

Uscătoarele sunt de multe feluri după forma, starea şi sensibilitatea faţă de căldură a materialului de uscat.

După regimul de funcţionare se deosebesc uscătoare cu funcţionare continuă şi uscătoare cu funcţionare periodică.

Uscarea se poate face adiabatic sau la temperatură constantă.

Din punctul de vedere al încălzirii, se deosebesc uscătoare cu încălzire directă și uscătoare cu încălzire indirectă (despre aceste moduri de încălzire, v. Uscătoare rotative).

Din punctul de vedere al presiunii la care se face uscarea, se deosebesc uscătoare la presiune normală și uscătoare în vid.

Din punct de vedere al construcției, uscătoarele se împart în: *a*) uscătoare cu cameră, *b*) uscătoare-tunel, *c*) uscătoare cu bandă, *d*) uscătoare rotative, *e*) uscătoare verticale, *f*) uscătoare cu agitare mecanică, *g*) uscătoare cu turbină, *h*) uscătoare pneumatice, *i*) uscătoare cu pulverizare, *j*) uscătoare cu vid, *k*) uscătoare cu raze infraroșii, *l*) uscătoare prin curenți de înaltă frecvență.

a) **Uscătoarele cu cameră.** Aceste uscătoare pot fi cu funcționare continuă sau intermitentă.

In fig. 15 este reprezentată schema unui uscător cu cameră cu funcționare intermitentă. Materialul este așezat pe tăvi sau stelaje într'o cameră în care este suflat aer cald.

Aerul cald trece peste calorifer, se încălzește și trece apoi peste material, încălzindu-se adiabatic. Mișcarea agentului de uscare se face cu ajutorul ventilatoarelor.

Suprafața tăvilor este de 1 m² pentru fiecare 5—20 kg material, după natura încărcăturii.

Suprafața de încălzire pentru fiecare kilogram de apă evaporată pe oră trebue să fie de 2—3 m², iar consumul de abur la calorifer este de 2—3 kg.

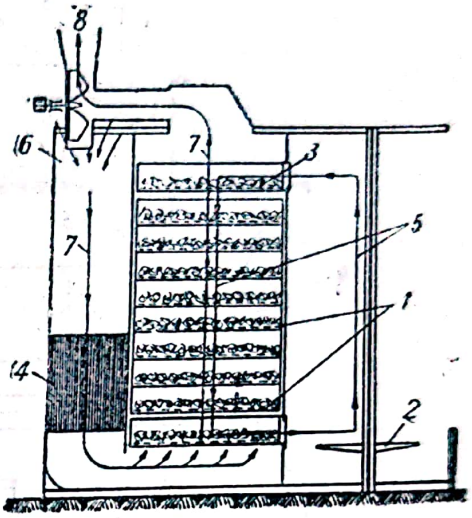


Fig. 15. Uscător cu cameră: *1* — site cu material; *2* — masă elevatoare; *3* — site cu material umed; *4* — calorifer; *5* — sensul de deplasare a sitelor; *6* — aer proaspăt; *7* — drumul aerului care circulă; *8* — ieșirea aerului utilizat.

Deobicei aceste uscătoare sunt discontinue. Uneori tăvile au dispozitive pentru scoaterea laterală sau pe sus. Se utilizează la uscarea fructelor și a legumelor, a materialelor ceramice, a scândurilor și a altor materiale solide.

b) **Uscătoarele-tunel.** In uscătoarele-tunel (fig. 16), materialul de uscat parcurge tunelul o singură dată, printr'o înaintare înceată, rămânând nemișcat pe dispozitivul care-l transportă: vagonete, benzi de transport, rame, etc. Agentul de uscare (aer cald sau gaze de ardere) circulă în paralel sau în contracurent cu materialul; pentru o uscare uniformă poate circula și transversal, cu ajutorul ventilatoarelor.

Deobicei transportul materialului se face cu vagonete. Vagonetele trebue să fie ușoare, solide și să permită o încărcare și o descărcare ușoară. Deplasarea vagonetelor în tunel se realizează, fie prin înclinarea terenului (1/200), fie cu ajutorul unui împingător special, așezat la capătul pe unde este introdus materialul, și care este acționat de un motor și un reductor separat, dispuse în afara uscătorului.

In uscătoarele-tunel, pentru a obține o uniformitate a uscării, agentul de uscare trebue să aibă viteze mari, 2—3 m/s în secțiunea liberă, în cazul când viteza mare nu antrenează sau nu suflă materialul de uscat.

In unele cazuri, viteza poate atinge 10 m/s. Viteza materialului este de 3—50 mm/s.

Lungimea uscătorului este condiționată de durata uscării, de viteza cu care este trecut agentul de uscare și de rezistența hidraulică admisibilă. Uscarea

este cu atât mai uniformă, cu cât uscătorul este mai lung; în acelaşi timp creşte însă şi rezistenţa hidraulică a sistemului. In general, lungimea lui nu depăşeşte 50 m.

Pereţii uscătorului sunt construiţi din cărămidă, din beton armat ($t < 200$ °C) sau din metal, cu izolare. Deobicei, lăţimea uscătorului nu depăşeşte 3,5 m. Spaţiul dintre vagonet, pereţi şi tavanul canalului, pentru trecerea aerului, trebue să fie minim (70—80 mm).

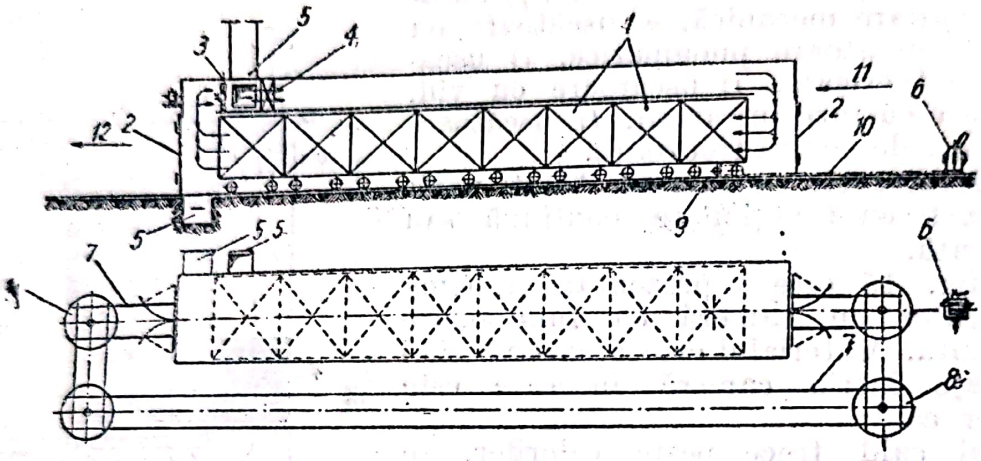


Fig. 16. Uscător-tunel:

1 — vagoneţi; *2* — uşa de intrare sau ieşire a materialului; *3* — ventilator; *4* — calorifer; *5* — coş; *6* — troliu pentru mecanismul de împingere a vagoneţilor; *7* — linie de vagoneţi; *8* — placă turnantă; *9* — aparat de împingere; *10* — cablu; *11* — intrarea materialului umed; *12* — ieşirea materialului uscat.

Uscătoarele-tunel au un consum redus de energie, dar durata de uscare a materialului este mare. Prin recircularea aerului utilizat sau a gazului de ardere se ridică mult viteza agentului de uscare, se face o uniformizare a uscării, iar în cazul unui tunel mai scurt se poate realiza un regim special de uscare, cu o umiditate mărită a gazelor.

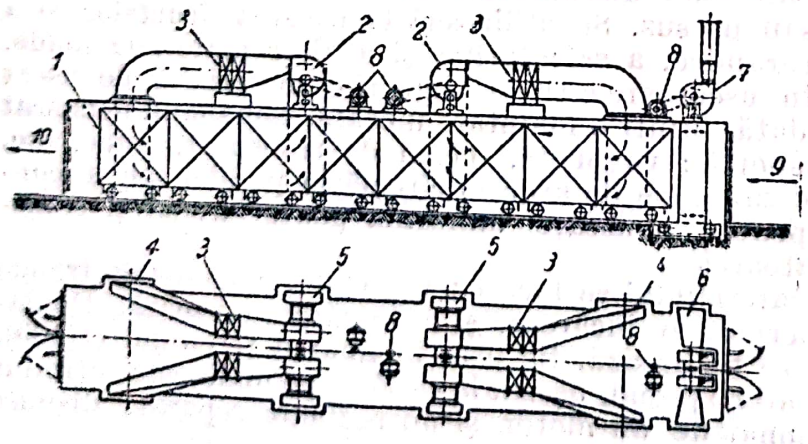


Fig. 17. Uscător-tunel cu conducte înclinate:

1 — vagonet; *2* — ventilator; *3* — calorifer; *4* — canale de refulare; *5* — canale de absorbţie; *6* — canale de aer utilizat; *7* — exhaustor; *8* — motor electric; *9* — intrarea materialului umed; *10* — ieşirea materialului uscat.

In cazul materialelor foarte sensibile la impurificare şi care au o temperatură joasă de topire — plăci fotografice, gelatină — aerul care intră în uscătoarele-tunel trebue să fie curăţit de praf. Condiţionarea aerului se face în turnuri spălătoare care, în timpul verii, servesc drept condensatoare.

In cazul aşezării orizontale a materialului, se obţine o uniformizare satisfăcătoare a uscării în adâncimea stratului prin crearea curenţilor suplimentari. Prin preîncălzirea intermediară şi circulaţia aerului pe zone se realizează un dispozitiv de amestecare, ameliorând învăluirea materialului de către

este cu atât mai uniformă, cu cât uscătorul este mai lung; în acelaşi timp creşte însă şi rezistenţa hidraulică a sistemului. In general, lungimea lui nu depăşeşte 50 m.

Pereţii uscătorului sunt construiţi din cărămidă, din beton armat ($t < 200\,°C$) sau din metal, cu izolare. Deobicei, lăţimea uscătorului nu depăşeşte 3,5 m. Spaţiul dintre vagonet, pereţi şi tavanul canalului, pentru trecerea aerului, trebue să fie minim (70—80 mm).

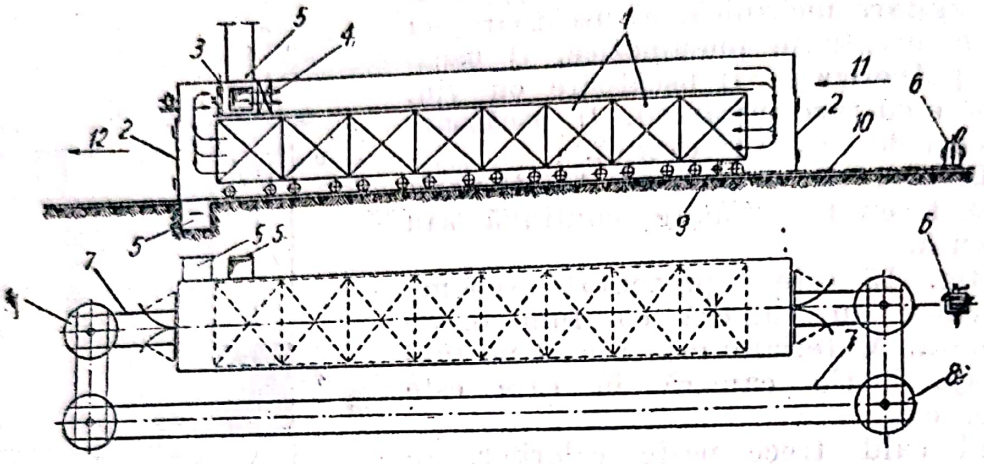


Fig. 16. Uscător-tunel:

1 — vagoneţi; *2* — uşa de intrare sau ieşire a materialului; *3* — ventilator; *4* — calorifer; *5* — coş; *6* — troliu pentru mecanismul de împingere a vagoneţilor; *7* — linie de vagoneţi; *8* — placă turnantă; *9* — aparat de împingere; *10* — cablu; *11* — intrarea materialului umed; *12* — ieşirea materialului uscat.

Uscătoarele-tunel au un consum redus de energie, dar durata de uscare a materialului este mare. Prin recircularea aerului utilizat sau a gazului de ardere se ridică mult viteza agentului de uscare, se face o uniformizare a uscării, iar în cazul unui tunel mai scurt se poate realiza un regim special de uscare, cu o umiditate mărită a gazelor.

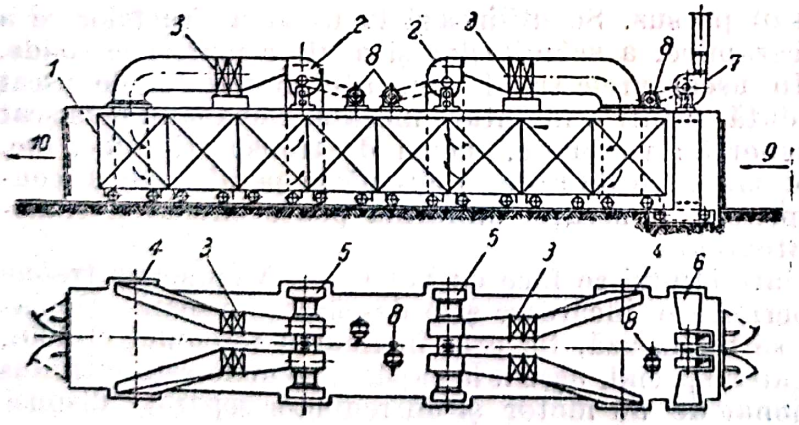


Fig. 17. Uscător-tunel cu conducte înclinate:

1 — vagonet; *2* — ventilator; *3* — calorifer; *4* — canale de refulare; *5* — canale de absorbţie; *6* — canale de aer utilizat; *7* — exhaustor; *8* — motor electric; *9* — intrarea materialului umed; *10* — ieşirea materialului uscat.

In cazul materialelor foarte sensibile la impurificare şi care au o temperatură joasă de topire — plăci fotografice, gelatină — aerul care intră în uscătoarele-tunel trebue să fie curăţit de praf. Condiţionarea aerului se face în turnuri spălătoare care, în timpul verii, servesc drept condensatoare.

In cazul aşezării orizontale a materialului, se obţine o uniformizare satisfăcătoare a uscării în adâncimea stratului prin crearea curenţilor suplimentari. Prin preîncălzirea intermediară şi circulaţia aerului pe zone se realizează un dispozitiv de amestecare, ameliorând învăluirea materialului de către

gaze, indiferent de viteza curentului principal al aerului. Un sistem de conducte înclinate asigură repartizarea aerului pe înălţimea uscătorului (fig. 17).

Cele mai utilizate sisteme de uscătoare-tunel sunt cele cu zone multiple, care funcţionează după varianta preîncălzirii intermediare şi a recirculaţiei

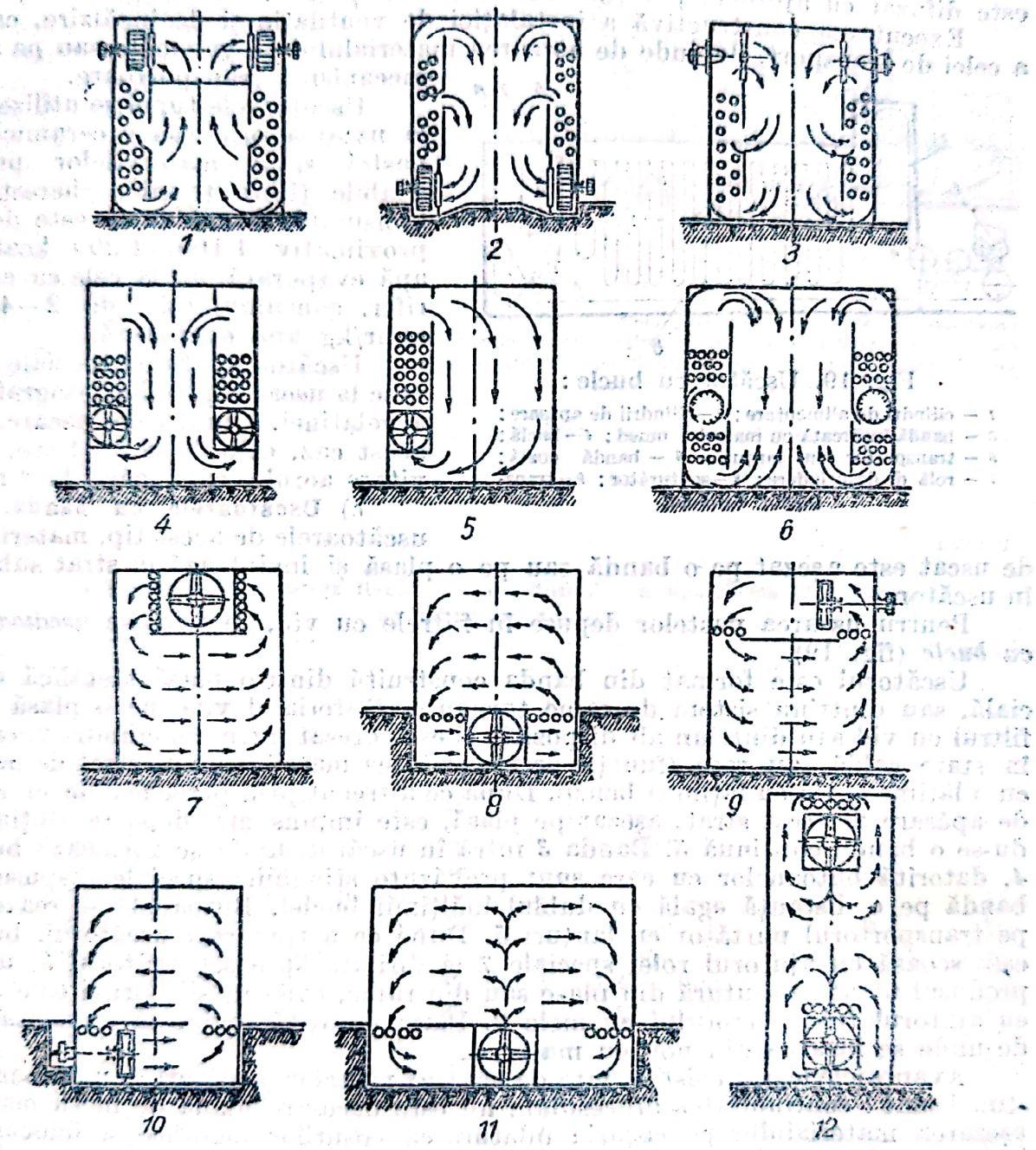


Fig. 18. Exemple de repartizare a ventilatoarelor interioare.

aerului pe zone. Avantajele acestor sisteme sunt: economii sensibile, posibilitatea obţinerii de căderi mici de temperatură în zonă, crearea vitezelor transversale mari ale aerului şi deci uniformitatea uscării. Circulaţia aerului pe zone se realizează cu ajutorul ventilatoarelor interioare, care au creat în tehnica uscării condiţii excepţional de favorabile pentru reducerea rezistenţei la trecerea aerului între ventilator şi material şi au permis astfel să se lucreze cu

Scanned with OKEN Scanner

volume foarte mari, ceeace era imposibil în cazul sistemelor exterioare de ventilaţie.

In fig. 18 sunt date exemple de repartizare a ventilatoarelor interioare pentru diferite cazuri de învăluire a materialului de către aer. Aerul care circulă este difuzat cu ajutorul pereţilor intermediari speciali.

Executarea constructivă a instalaţiei de ventilaţie şi de încălzire, ca şi a celei de transport, depinde de aşezarea materialului pe vagonete sau pe alte mecanisme transportoare.

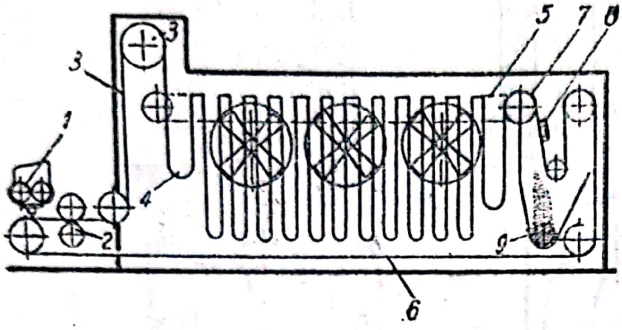


Fig. 19. Uscător cu bucle:

1 — cilindri de alimentare; *2* — cilindrii de apăsare; *3* — bandă încărcată cu material umed; *4* — buclă; *5* — transportor cu lanţuri; *6* — bandă goală; *7* — rolă de desprindere; *8* — scuturător; *9* — transportor elicoidal.

Uscătoarele-tunel se utilizează la uscarea produselor ceramice, a pastei şi a materialelor puţin friabile (fibre textile, cherestea). Consumul de căldură este de aproximativ 1 100—1 200 kcal/kg apă evaporată, iar la cele cu calorifer, consumul este de 2—4 kg abur/kg apă evaporată.

Uscătoarele-tunel speciale servesc la uscarea plăcilor fotografice, a gelatinei. Durata de uscare, în acest caz, este de 2,5—4 ore, iar viteza aerului cald, până la 2 m/s.

c) **Uscătoarele cu bandă.** In uscătoarele de acest tip, materialul de uscat este aşezat pe o bandă sau pe o plasă şi înaintează în strat subţire în uscător.

Pentru uscarea pastelor depuse în filtrele cu vid, se folosesc *uscătoarele cu bucle* (fig. 19).

Uscătorul este format din banda construită dintr'o plasă metalică specială, sau dintr'un sistem de rame turnante. Materialul vine pe o plasă din filtrul cu vid sau dintr'un alt dispozitiv şi este presat între doi cilindri *2*, care, în stare caldă sau rece (funcţie de viscozitatea masei), scot un strat de pastă cu o lăţime egală cu lăţimea benzii. După ce a trecut prin perechea de cilindri de apăsare *2*, acest strat, aşezat pe plasă, este împins mai departe, obţinându-se o bandă continuă *3*. Banda *3* intră în uscător, unde se formează bucla *4*, datorită butoanelor cu care sunt prevăzute stinghiile speciale dispuse pe bandă pe o distanţă egală cu dublul înălţimii buclei. Butoanele se reazemă pe transportorul purtător cu lanţuri *5*. După ce a traversat uscătorul, bucla este scoasă cu ajutorul rolei speciale *7* şi dirijată spre scuturătorul *8*, unde produsul uscat se scutură din plase sau din rame, cade în silozuri şi este scos cu ajutorul transportorului cu melc *9*. Plasa curăţită revine la alimentator, de unde se încarcă din nou cu material.

Avantajele acestui sistem faţă de uscarea pastelor pe coşuri în uscătoarele-tunel sunt: continuitatea procesului; nu este necesară mână de lucru pentru aşezarea materialului pe coşuri; înlăturarea coşurilor metalice şi înlocuirea lor cu o plasă mai uşoară; lipsa vagonetelor metalice; accelerarea uscării, datorită dublării suprafeţei de evaporare, şi încălzirea completă a stratului interior cu ajutorul plasei.

De exemplu, în cazul uscării litoponului — pastă cu greutatea specifică 1,7 t/m³ — într'un uscător cu o suprafaţă a plasei de 950 m², o adâncime a celulei de 8 mm şi o suprafaţă de încălzire a caloriferului de 1 100 m², au fost obţinute rezultatele următoare: umiditatea iniţială a pastei, 45%; cea finală, 2%; debitul în praf uscat 1 500 kg/h; debitul exprimat în apă 1 155 kg/h; temperatura pe zone, 100—135°C; încărcătura de plasă, 7,2 kg/m²; capacitatea

de evaporare (considerată pe o singură parte), 1,6 kg/m²·h; durata de uscare, 1,75 ore; consumul de energie, 25 kWh/t apă; consumul de căldură, 1 000 kcal/kg apă; consumul de aer utilizat, 11,3 m³/kg apă.

In fig. 20 este reprezentat *uscătorul cu bandă* pentru materialele în granule.

Desavantajul acestor uscătoare constă în înfundarea frecventă a caloriferelor de către particulele fine şi în lipsa de uniformitate a uscării pe grosimea stratului: pe locul de intrare a aerului, stratul de material se usucă repede şi poate atinge temperatura gazelor.

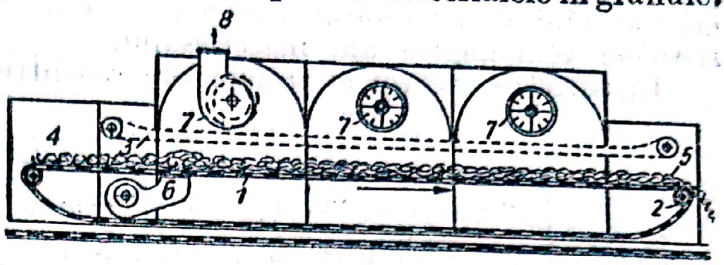


Fig. 20. Uscător cu bandă pentru materiale în granule:

1 — transportor cu plăci perforate; *2* — rolă de acţionare; *3* — bandă pentru reţinerea materialului antrenat; *4* — loc de încărcare; *5* — loc de descărcare; *6* — ventilator; *7* — exhaustoare; *8* — spre coş.

Uneori, în uscătoarele cu benzi, sistemul de încălzire şi de ventilaţie este aşezat în canalele laterale.

In tabela 3 sunt indicate caracteristicele unor uscătoare cu bandă, cu opt şi cu trei zone, pentru fibre textile.

Tabela 3

Caracteristicele unor uscătoare cu bandă, cu opt şi cu trei zone, pentru fibre textile

Date	Tipul	
	L. S.-1	L. S.-2
Lăţimea benzii . . . . . m,	1,75	1,75
Lungimea uscătorului, . . . m	22,45	12,45
Lăţimea camerei, ... m	5,2/3,7	5,2/3,7
Înălţimea camerei, ... m	3,0	3,0
Lungimea transportorului în zona de uscare, ... m	17,6	6,6
Suprafaţa utilă a plasei, . . m²	30,8	11,55
Viteza de deplasare a benzii, m/min	0,28—0,65	0,26—0,89
Suprafaţa caloriferelor, . . . m²	510—583	265
Puterea motoarelor incluziv alimentatorul, ... kW	21	9,2
Ventilatoare elicoidale: D=700 mm, n=1 400 rot/min, P = 1,1 kW, bucăţi	16	6

Uscătoarele cu benzi multiple (fig. 21) sunt compuse din câteva transportoare de tipul celor folosite în uscătoarele cu o singură bandă. Materialul intră pe prima bandă *1* şi, după ce a executat prima cursă, trece pe banda următoare, se deplasează în sens invers, este aruncat pe banda a treia, etc.

Avantajele principale ale uscătorului cu benzi multiple sunt: amestecarea materialului la trecerea lui de pe o bandă pe alta (ceeace este deosebit

de important pentru materialele care au tendința de a se aglomera, și pentru materialele care se întăresc), cum și reducerea importantă a gabaritelor necesare. Alegerea modului în care va fi desăvârșit procesul de uscare se face în funcție de rezistența pe care materialul care se usucă o opune trecerii aerului, de posibilitatea de a dirija curentul de aer, cum și de caracteristicele tehnologice ale materialului.

Un astfel de uscător nu trebue folosit pentru materiale organice, la care o tem-

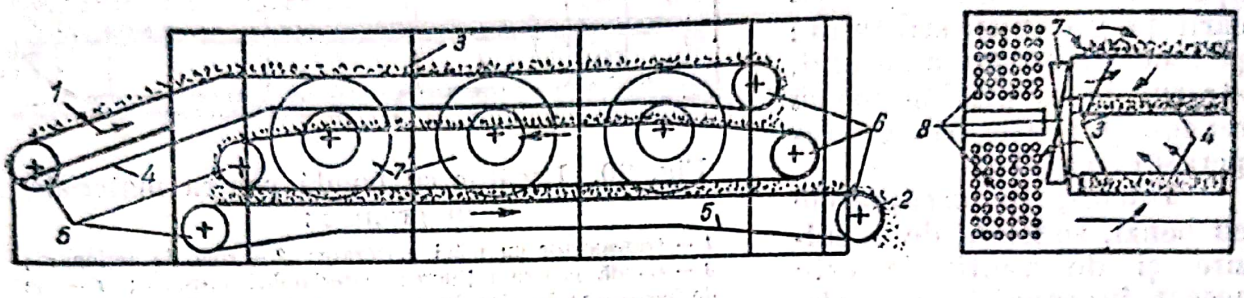


Fig. 21. Uscător cu benzi multiple:

1 — intrarea aerului umed; *2* — ieșirea materialului uscat; *3* — cursa de lucru a benzii de transport; *4* — cursă în gol a benzii de transport; *5* — lanțuri; *6* — roți de acționare; *7* — ventilatoare elicoidale; *8* — calorifere.

peratură înaltă de uscare este inadmisibilă, și nici pentru materiale care au tendința de a produce praf. Uscătoarele de acest tip nu sunt economice. La ele se aplică *preîncălzirea interioară* prin suprafețe de încălzire (țevi, plite), situate între benzi.

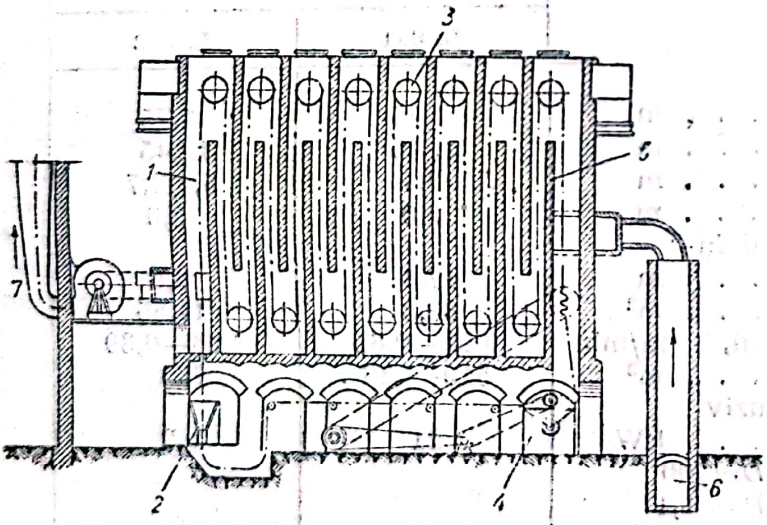


Fig. 22. Uscător cu plasă:

1 — bandă (plasă); *2* — pastă lichidă; *3* — role; *4* — colectarea produsului uscat; *5* — pereți intermediari; *6* — intrarea agentului de uscare; *7* — evacuarea gazelor utilizate.

In uscătoarele cu benzi multiple se usucă amidonul, ceaiul, lâna; bețele de chibrituri se usucă în uscătoare cu benzi multiple cu o înclinare mică; acestea funcționează după schema preîncălzirii intermediare și a recirculației aerului pe zone.

In fig. 22 este reprezentat un uscător care are drept transportor o plasă pe care se lipește un strat de material. El se folosește pentru materialele semilichide sau pentru cele sub formă de pastă, atunci când nu se pot așeza pe transportorul cu bandă sau în cazul când, din cauza încălzirii excesive, a alunecării, nu se pot utiliza *uscătoarele cu cilindri*.

Uscătoarele combinate reunesc avantajele uscătorului cu role cu avantajele uscătorului cu bucle și astfel devine posibilă reglarea întinderii buclei.

La exploatarea uscătoarelor cu zone multiple este necesar să se acorde o atenție deosebită etanșeității pereților; când pereții nu sunt etanși, temperatura aerului înaintea ventilatorului scade, datorită aspirației de aer proaspăt, iar când se lucrează sub presiune, au loc mari pierderi de căldură și se creează condiții grele de lucru pentru personalul de deservire, iar izolarea începe să se distrugă. Neetanșeitățile reduc foarte mult randamentul uscătorului.

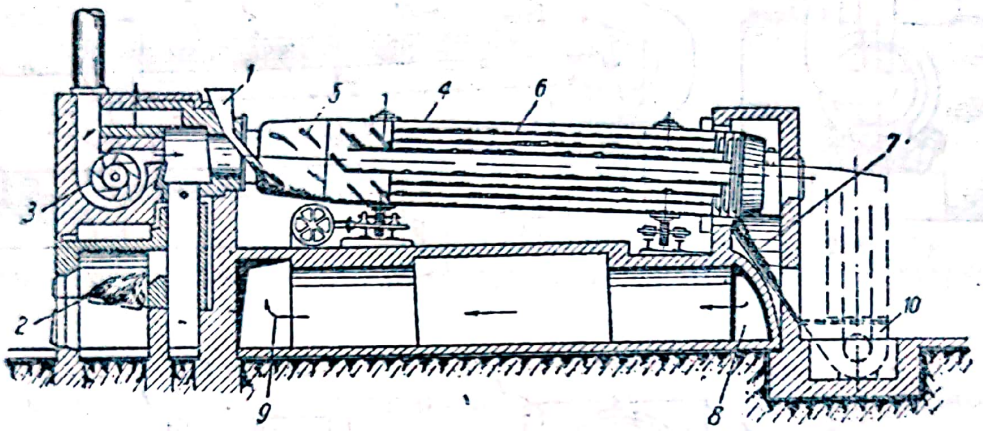


Fig. 23. Schema unui uscător rotativ:

1 — alimentarea cu material umed; *2* — focar; *3* — ventilator pentru aer secundar; *4* — cilindru; *5* — palete; *6* — celule; *7* — material uscat; *8* — canal pentru gaze utilizate; *9* — spre coș; *10* — elevator pentru material uscat.

d) **Uscătoarele rotative.** Uscătoarele rotative se compun dintr'un tambur cilindric, gol sau cu șicane interioare, înclinat cu 4 — 6% față de orizontală și care se învârtește pe role de sprijin cu o viteză de 4—6 rot/min. Numărul de rotații pe minut n se ia $< 25/\sqrt{D}$, în care D este diametrul uscătorului, în m.

Lungimea tamburului este de 7—24 m, iar diametrul, de 1,4—2,8 m.

Pe primii 2 m, socotind dela intrarea gazelor, tamburul are în interior palete care ridică materialul, făcându-l să înainteze. Apoi, materialul intră într'o serie de șicane de forme diferite, împărțindu-se în straturi subțiri, care sunt mai ușor încălzite. In fig. 23 este reprezentată schema unui uscător rotativ.

Uscătoarele-tambur pot fi cu funcționare în contracurent, în echicurent sau mixtă. Deobicei se folosesc gaze de ardere produse într'un focar. Încălzirea se poate face direct (cu gazele de ardere în contact cu materialul) sau indirect, gazele încălzind circular tamburul cu material de uscat, fără a veni în contact cu el (fig. 24).

Deoarece temperatura gazelor la intrarea în uscător nu trebue să depășească 600 — 800°C, se face în prealabil amestecarea cu aer rece a gazelor de ardere care ies din focar cu temperatura de 1 000—1 300°C.

Solicitarea termică a focarului este de 225 000 kcal/m³·h.

Temperatura de ieșire a gazelor din uscător este de 80 — 110°C, iar temperatura materialului, 70 — 80 C.

Consumul de căldură în uscătoarele rotative rezultă din tabela 4.

Viteza gazelor în uscător este de 1,5 — 2,5 m/s. Se recomandă ca raportul dintre w viteza gazelor la ieșirea din uscător, în m/s, și γ greutatea specifică a materialului, în t/m³, să îndeplinească condiția

$$\frac{w}{\gamma} = 2 \ldots 3.$$

La dimensionarea acestor uscătoare se folosește capacitatea de evaporare, care exprimă numărul de kilograme de apă evaporată într'o oră de fiecare metru cub de volum al uscătorului. Capacitatea de evaporare este dată pentru diferite materiale în tabela 5.

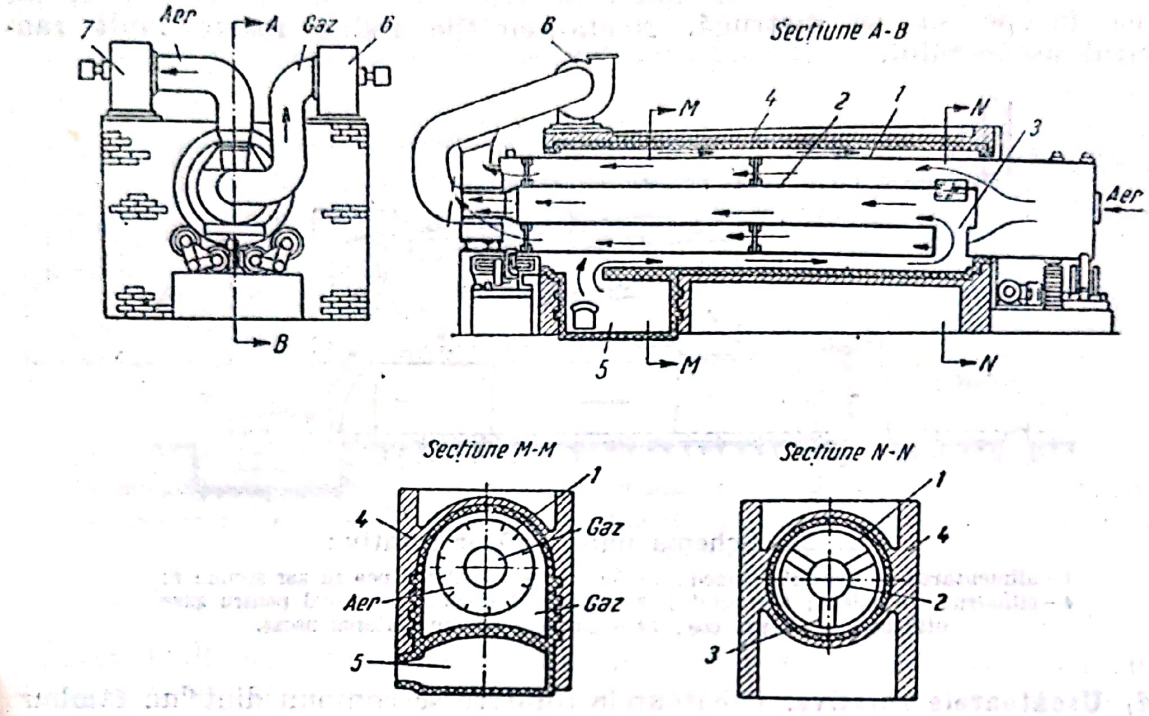


Fig. 24. Uscător rotativ cu încălzire indirectă:
1 — tambur; *2* — cilindru interior; *3* — tub de legătură; *4* — cuptor; *5* — focar; *6* și *7* — ventilatoare.

Tabela 4

Date în legătură cu funcționarea uscătoarelor rotative

Materialul de uscta	Felul uscătorului					
	Cu pereți simpli în contracurent			Cu pereți simpli în curent paralel	Cu pereți dubli, uscare directă-indirectă	
	Minereu de Mn	Piatră	Sulfat de amoniu	Argilă și piatră	Nisip silicios	Antracit
Diametrul uscătorului . . . . . m	1,52	2,2	1,22	2,6	1,75	1,2
Lungimea . . . . m	12	22,8	7,6	24,3	10,7	16,7
Umiditatea inițială %	8	5,4	1,75	10	5,0	17,5
Umiditatea finală %	0,9	0,1	0,1	1,0	0,1	2,9
Debitul (material) kg/h	13 600	45 360	2 400	81 400	13 600	15 875
Apă evaporată . kg/h	1 000	2 450	39	8 164	700	3 000
Capacitatea de uscare .. kgapă/m³.h	47	26	45	61	28	44
Randamentul, kcal/kg apă evaporată . . .	1 200	870	1 670	830	830	750
Puterea totală. . CP	22	70	9	145	25	61

Uscarea decurge în condiţii mai bune în uscătoarele la care raportul $\sqrt{N/r}$ este mai mare, N fiind numărul celulelor formate de către şicane în secţiunea transversală a tamburului şi r — raza interioară a tamburului;

Viteza de înaintare a materialului în uscător, în m/s, este funcţie de turaţia uscătorului, n', de perimetrul celulelor, π, de coeficientul de umplere ε, de unghiul taluzului natural al materialului, φ, şi de unghiul de înclinare α a uscătorului.

$$v = \pi \frac{n}{60} \operatorname{tg} [45^\circ (1 - \varepsilon)] \frac{\operatorname{tg} \alpha}{\sin \varphi}. \qquad (45)$$

Pentru uscătoarele de sgură, $\operatorname{tg} \alpha \simeq \alpha$; $\varphi = 45^\circ$; $\pi = 7 \frac{r}{\sqrt{N}}$.

Exemplu. Să se stabilească dimensiunile, înclinaţia şi turaţia unui uscător rotativ, pentru a se usca sgură granulată în condiţiile dela punctele 1—3.

1	Debitul de sgură uscată	G	6	t/h	Dat
2	Umiditatea iniţială	W_1	14	%	Dată
3	Umiditatea finală	W_2	1	%	Dată
4	Material care intră în uscător .	G_1	6,980	t/h	$(1) \cdot \frac{100}{100-(2)}$
5	Umiditatea evaporată orar . .	W	0,916	t/h	$(4) \cdot \frac{(2)-(3)}{100-(3)}$
6	Apă care se poate evapora orar în unitatea de volum a uscătorului		50	kg/m³·h	Tabele
7	Volumul uscătorului	V	18,3	m³	$\frac{1\,000 \cdot (5)}{(6)}$
8	Lungimea uscătorului	L	10	m	Propusă
9	Secţiunea interioară a uscătorului	S	1,83	m²	$\frac{(7)}{(8)}$
10	Diametrul uscătorului	d	1,60	m	$\sqrt{\frac{4}{\pi} \cdot (9)}$, rotunjit
11	Coeficientul de umplere a uscătorului, cu material	ε	0,25		Obişnuit
12	Unghiul taluzului natural al materialului	φ	45	0	Pentru sgură umedă

13	Turaţia tamburului	n	n	rot/min	De aflat
14	Inclinarea tamburului	$\operatorname{tg}\alpha$	0,05	—	Propus
15	Raza interioară a tamburului .	r	0,8	m	(10)/2
16	Numărul de celule în care este împărţită secţiunea	N	50	Bucăţi	Propus, conform tipului ales
17	Viteza de trecere a materialului în uscător	v	$7 \cdot 10^{-4} n$	m/s	Ecuaţia (45)
17	Viteza de trecere a materialului	v'	$2{,}52\,n$	m/h	(17)·3 600
18	Greutatea specifică a sgurii umede	γ	1,1	t/m³	Tabele
19	Debitul uscătorului	Q	1,27	t/h	(17′)·(9)·(18) (11)

Egalând (4) cu (19) se obţine turaţia căutată :

$$6{,}98 = 1{,}27n$$

20	Turaţia	n	5	rot/min	(4)/(19)

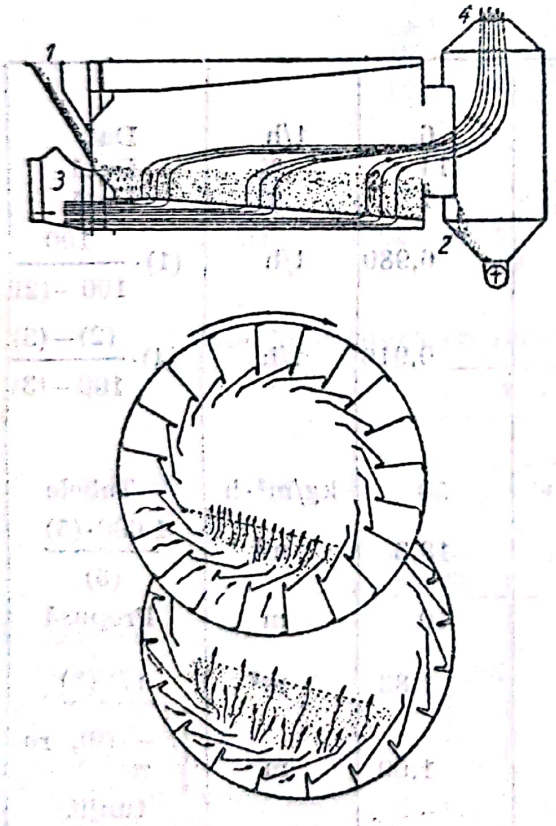


Fig. 25. Uscător cu suflare transversală prin material în perioada amestecării :
1 — intrarea materialului umed ; *2* — ieşirea materialului uscat ; *3* — intrarea gazelor de ardere ; *4* — ieşirea gazelor utilizate.

Figura 25 reprezintă un uscător rotativ cu suflare transversală prin stratul de material în perioada de amestecare. Gazele arse sau aerul cald se refulează în spaţiile laterale ale cilindrului, care sunt prevăzute cu pereţi despărţitori, calculaţi astfel, încât gazele să intre numai în porţiunea inelară de sub material. In figură se vede că spaţiul inelar se îngustează, iar stratul de material se îngroaşă în lungimea cilindrului, din care cauză, prin stratul subţire de material umed trece o cantitate mai mare de gaze arse, iar prin stratul gros, uscat, o cantitate mai mică. Utilizarea căldurii este mai bună. In unele construcţii se foloseşte un perete intermediar şi rostul inelar se împarte în două cavităţi ; în aceste cavităţi se aduce agentul de uscare cu temperaturi diferite (mai înalte pentru materialul umed). Astfel se urmăreşte o intensificare maximă a procesului de uscare a materialelor pulverulente, efectuând o amestecare intensă şi o suflare intensă a stratului. Gazele arse din focar intră în rosturi cu ajutorul ventilatorului ; temperatura lor maximă nu este mai înaltă decât 300°C. Capacitatea de evaporare pe volumul uscătorului, raportată la cilindrul exterior, este cu 30—50% mai mare decât a uscătoarelor rotative

obișnuite, temperatura gazelor fiind aceeași. De exemplu : la coajă mărunțită cu $u_1 = 65\%$, $u_2 = 45\%$, în cazul când $t_1 \approx 200°C$, uscătorul cu diametrul de 3,4 m și cu lungimea de 8 m, are o capacitate de evaporare, de 5 000 kg apă/h.

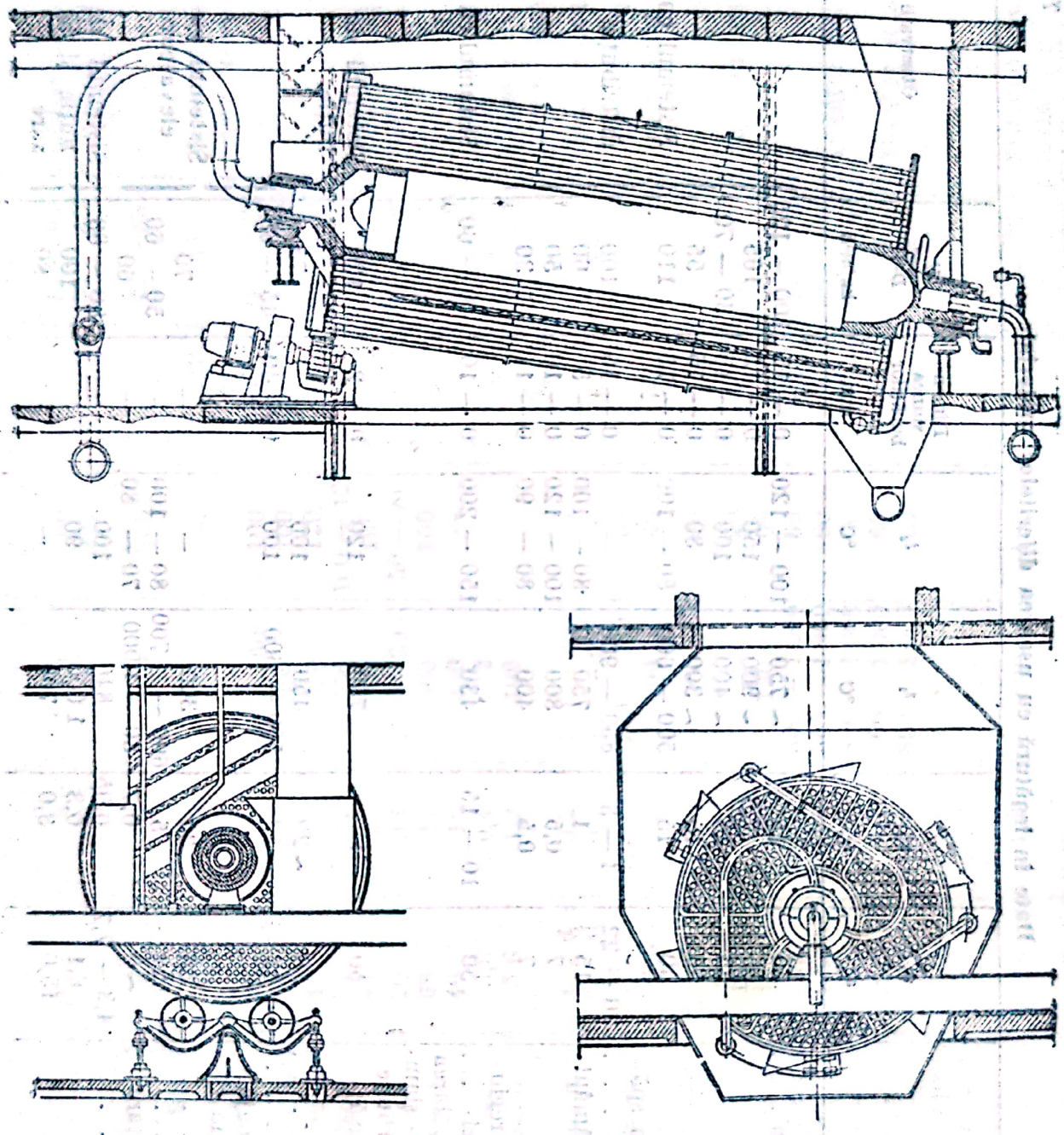


Fig. 26. Uscător tubular.

Greutatea uscătorului este de 35 t; ventilatorul absoarbe 66 000 m³/h gaze, la o rezistență a sistemului de $\Delta S = 90$ mm col. apă. Puterea ventilatorului $P_v = 37$ CP. Puterea necesară pentru rotirea uscătorului $P_{tamb} = 9$ CP.

Uscătoarele tubulare. La uscarea cărbunilor sunt foarte mult folosite uscătoarele tubulare cu abur (fig. 26). Cele cu gaze sunt mai puțin utilizate.

Uscătorul tubular cu abur se compune dintr'un tambur rotativ înclinat, la capetele căruia sunt fixate tuburi cu diametrul de 100 — 108 mm, pentru

Tabela 5

Date în legătură cu uscarea diferitelor materiale

Nr. crt.	Material	w_1 %	w_2 %	t_1 °C	t_2 °C	Dimensiunea bucăţilor mm	$\frac{U}{D \cdot V}$ kg/m³h	Observaţii
1	Cărbune brun . . .	55	15	~ 750	100 — 120	0 — 15	100 — 125	
		55	7,5	~ 900	150	0 — 15	165	
		55	15	~ 400	100	0 — 15	60 — 70	
		55	15	~ 300	80	0 — 15	55	
		60	15	500 — 600	80 — 100	0 — 15	110	Sistemul cu
2	Cărbune brun spălat (Sofia)	20 — 22	4 — 8	850 — 900	—	0 — 16	100	distribuţie
3	Cărbune de pământ	15	1	750	80 — 100	0 — 5	60	
		7	0,5	800	100 — 120	0 — 10	50	
		7	0,5	400	80 — 90	0 — 11	30	
4	Cărbune din regiunea Moscovei . .	30	10 — 15	430	150 — 200	0 — 10	40 — 60	Sistemul cu palete
5	Noroi dela spălarea cărbunelui — şlam- —(65% cărbune şi 35% cenuşă) .	50	1	750	120	0 — 2	120	Sistemul de distribuţie
6	Turbă tăiată . . .	50	~20	450	100	—	75	
7	Şisturi	38	12	500 — 600	100	0 — 40	45 — 65	
8	Deşeuri de coajă dela extracţia taninului	65	30	300	—	—	70	Sistemul cu palete elevatoare
9	Argilă	22	5	600 — 700	80 — 100	—	50 — 60	
10	Argilă refractară. .	~9	0,7	80 — 1 000	70 — 80	—	60	
11	Nisip	4,3 — 7,7	0,05	840	100	—	80 — 88	Sistemul de distribuţie şi de deplasare
		6,1	0,3	1 000	90	—	100	
		15,0	3,0	700	—	—	80	

Scanned with OKEN Scanner

12	Var	10 — 15	1,5	1 000	80	0 — 15	45 — 65	Contracurent, sistem cu palete elevatoare
		8 — 10	0,5	800	120	0 — 20	30 — 40	
13	Fosforiți	6,0	0,5	600	100	—	45 — 65	Sistemul cu palete elevatoare
14	Minereu de Magnitogorsc	6,0	0,5	730	—	0 — 50	65	
15	Concentrate sulfitice	12	3	500 — 600	100	200	60 — 70	
16	Concentrate oxidate	30	4	800	100	200	90 — 100	
17	Pământ de infuzorii	40	15	550	120	—	50 — 60	Sistemul cu distribuție
18	Borhot de sfeclă	84	12	750	100 — 125	—	185	
		84	12	400	100	—	100	
19	Boabe de grâu	20	14	150 — 200	50 — 80	—	20 — 30	
20	Uruială de porumb	68	12	300	100	—	40 — 50	
21	Rumeguș	40	15	350	—	—	30 — 40	
22	Sulfat de amoniu	3,5	0,4	82	—	—	4,5	Sistemul cu palete elevatoare Curent paralel
23	Clorură de bariu	5,6	1,2	109	—	—	1,0 - 2,0	
24	Clorură de sodiu	4 — 6	0,2	150 — 200	—	—	7,2	Contracurent
		5 — 10	0,1	400 — 500	—	—	15	
25	Azotat de amoniu	3 — 5	0,2—0,5	100 — 120	60	—	4 — 6	Sistemul cu distribuție
26	Zahăr tos	3,0	0	100	40	—	8 — 9	
27	Zahăr tos cu cristale mari, din porumb	14,0	8,0	90	40	—	4 — 5	Sistemul cu palete
28	Minereu de mangan	14,0	2,0	120	60	2 — 5	12	
29	Cărbune de pământ	9,0	0,6	800 — 1 000	60	—	35 — 45	
30	Argilă	24,5	2,7	800 — 1 000	60	—	60 — 60	Uscător rotativ
31	Var	8,9	0,7	800 — 1 000	60	—	45 — 50	
32	Caolin-argilă	27,3	0,7	800 — 1 000	60	—	42	Uscător rotativ
		19,8	1,8	800 — 1 000	60	—	28	
33	Reziduuri din ape reziduale (u_1 = = 75 %) cu recirculare	50	1,0	500	100	—	65 — 70	Sistemul cu sectoare

Scanned with OKEN Scanner

cărbunii bruni, şi de 119—128 mm, pentru cărbunii de pământ. Materialul umed se repartizează în aceste tuburi cu ajutorul unor dispozitive speciale de alimentare (se umplu până la 33%), iar la rotirea tamburului, cărbunele se deplasează prin tuburi spre orificiul de descărcare. Aburul se introduce prin capătul central din faţă, cu ajutorul tubului care trece dealungul cilindrului şi prin găurile laterale, intrând apoi în cavitatea uscătorului, iar condensatul se evacuează cu ajutorul tuburilor speciale în formă de U, care leagă punctele extreme ale fundului cu al doilea capăt central al arborelui. Tamburul este prevăzut cu un lagăr principal, la capetele arborelui, şi cu role de reazim pe care se sprijină capătul de intrare al uscătorului şi care servesc drept dispozitiv de acţionare prin fricţiune. Înăuntrul tuburilor sunt diferite dispozitive care, la rotirea cilindrului, servesc pentru umplere, amestecare, contact şi sprijin şi pentru o mărunţire mai bună a materialului, adică pentru accentuarea efectului de evaporare.

Uscătoarele tubulare au următoarele dimensiuni: diametrul 2,0 — 4,0 m; lungimea 4,0 — 8,0 m; numărul ţevilor 192 — 860 bucăţi; suprafaţa de încălzire 192 —2.200 m².

Consumul de căldură pentru producerea aburului este, deobicei, de 750——800 kcal/kg apă evaporată. La instalaţia uscată şi umedă de captare a prafului, puterea necesară pentru rotirea uscătorului şi a ventilatorului este de aproximativ 15 CP pentru 1000 m² suprafaţă de încălzire. Greutatea uscătorului tubular este de aproximativ 5—6 t pentru 100 m² suprafaţă de încălzire, excluziv instalaţia de transport şi cea de captare a prafului. La uscătoarele tubulare, cantitatea de praf format atinge deobicei 4—8% din greutatea materialului uscat.

Uscătoarele tubulare se calculează după varianta preîncălzirii în camera de uscare.

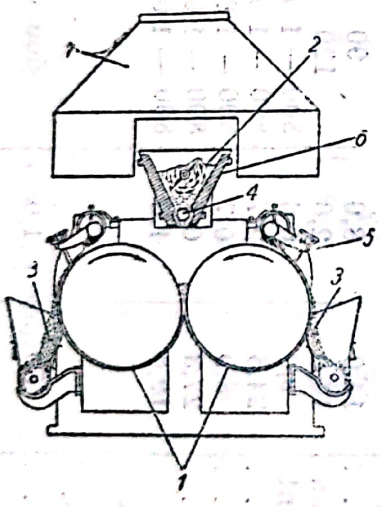


Fig. 27. Uscător cu doi cilindri:

1 — cilindri; *2* — material umed; *3* — material uscat; *4* — alimentator; *5* — cuţite; *6* — cămaşă pentru răcire sau încălzire; *7* — capac de tiraj.

e) **Uscătoarele cu cilindri.** Uscătoarele cu cilindri constau dintr'unul sau din doi cilindri de fontă, cu diametrul de 0,6—2,5 m şi cu lungimea de 0,5—2 m, — încălziţi prin interior sau pe care se suflă gaze calde, — pe care se află materialul în stare lichidă sau sub formă de pastă. Cilindrii se rotesc şi, în cursul unei rotaţii, materialul are timpul necesar să se usuce, fiind luat de pe suprafaţa cilindrilor cu ajutorul unor raclete.

Încălzirea cilindrilor se face cu abur (până la 100—110°C) sau cu apă caldă. Presiunea maximă în cilindri este de 5 at. Pentru temperaturi până la 250°C se folosesc uleiuri.

Desavantajele principale ale uscătoarelor cu cilindri sunt: uscarea înaintată se face greu şi se produc supraîncălziri.

Capacitatea de producţie a uscătoarelor cu cilindri se exprimă în kilograme de apă evaporată orar pe metrul pătrat de suprafaţă de cilindru. Ea este de 75 kg/m²·h la uscarea de cartofi fierţi, la presiunea aburului de 3—5 at. La uscarea drojdiei alimentare cu abur de 3—4 at, se evaporă 35 kg/m²·h, iar cu abur de 1—2 at, se evaporă 18 kg/m²·h. Pentru uscarea laptelui, capacitatea de evaporare este de 20—30 kg/m²·h.

In fig. 27 este redată schema unui uscător cu cilindri. Dacă amestecul din care se evaporă lichidul este fluid, aplicarea pe cilindri se poate face prin pulverizare.

Scanned with OKEN Scanner

In fig. 28 este reprezentată schema unui uscător cu cilindri de tip special „Aeroform", utilizat la uscarea unor materiale sub formă de pastă, care, la încălzire şi uscare parţială, se întăresc repede. In „Aeroform" se produce granularea produsului pentru uscarea ulterioară, în uscătoare pentru material în bucăţi.

Pe suprafaţa cilindrilor sunt făcute şanţuri înguste de formare, adânci de 8 mm, dispuse la o distanţă de 6—13 mm unul de altul. Materialul sub formă de pastă, care urmează să fie uscat, se apasă pe aceste şanţuri cu ajutorul cilindrului special de apăsare şi se usucă parţial la o singură rotire a cilindrului. Prin uscare, materialul se contractă, ceeace uşurează scoaterea lui din şanţ cu un cuţit în formă de pieptene.

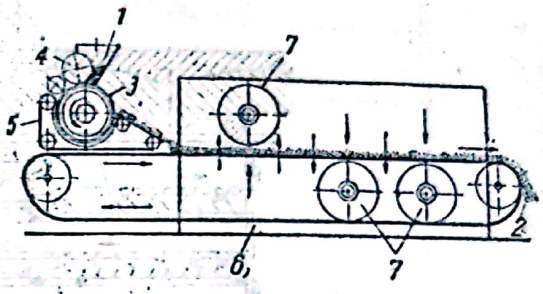


Fig. 28. Uscător cu cilindri şi bandă tip „Aeroform":
1 — intrarea materialului umed; *2* — ieşirea materialului uscat; *3* — cilindri cu striuri; *4* — cilindru de apăsare; *5* — bandă de postav; *6* — plasa transportorului; *7* — ventilatoare elicoidale.

Avantajele pe care le prezintă construcţia „Aeroform" sunt:

— procesul de uscare a materialelor în pastă este continuu;

— se creează condiţii bune pentru uscarea apei superficiale şi o suprafaţă mare de evaporare, la uscarea materialului în strat sau la amestecare;

— uscarea este rapidă;

— se formează praf puţin.

f) **Uscătoarele cu agitare mecanică.** Aceste uscătoare au dispozitive de amestecare a materialului în vederea uniformizării uscării.

Uscătoarele cu racletе. In fig. 29 este reprezentat schematic un uscător cu abur compus dintr'o serie de talere care se încălzesc cu abur, având o presiune de circa 3,5 at.

Materialul supus uscării este introdus pe la partea centrală a talerului de sus, de unde, cu ajutorul racletelor *1*, este deplasat spre exterior şi cade prin găuri pe talerul următor *2*, unde, cu ajutorul racletelor *1*, îndreptate de data aceasta în altă direcţie, se deplasează din nou spre centru; de aici cade pe al treilea taler, etc. Unul dintre talere este prevăzut cu cilindri de fărâmiţare *5*, care servesc pentru mărunţirea bucăţilor mari, uscate insuficient, cum şi cu o sită prin care se cern bucăţile mai mari de cărbune; bucăţile mari sunt trecute la alte talere, pentru uscarea suplimentară, şi cărbunii mai mici trec direct la ultimul taler prin pâlniile *6*.

Admisia aerului şi evacuarea condensatului se realizează cu ajutorul a patru conducte verticale, pe care talerele se reazemă simultan, şi anume, două pentru admisia aburului şi două pentru evacuarea condensatului.

Uscătoarele cu talere se folosesc mai ales la uscarea cărbunilor. Avantaje: se formează mai puţin praf şi se obţine o uniformizare înaintată a umidităţii particulelor de cărbune. Consumul de căldură este de 750—850 kcal/kg apă evaporată.

Diametrul exterior al talerelor este de aproximativ 5 m, iar diametrul interior al găurii, de 2 m. Numărul de talere este de 20—40, funcţie de calitatea şi umiditatea cărbunilor. In cazul materialelor care nu suportă temperaturi înalte de uscare, la uscătoarele cu mişcare de translaţie a racletelor se înlocuesc plăcile de metal şi focarul de sub ele, cu plăci încălzite cu abur.

Scanned with OKEN Scanner

Astfel, datorită lipsei de amestecare la trecerea materialului de pe un taler pe altul, capacitatea de evaporare a suprafeței de încălzire, care la uscătoarele cu talere cu abur, este de 8—12 kg/m²·h, este aici cu aproximativ 20% mai mică.

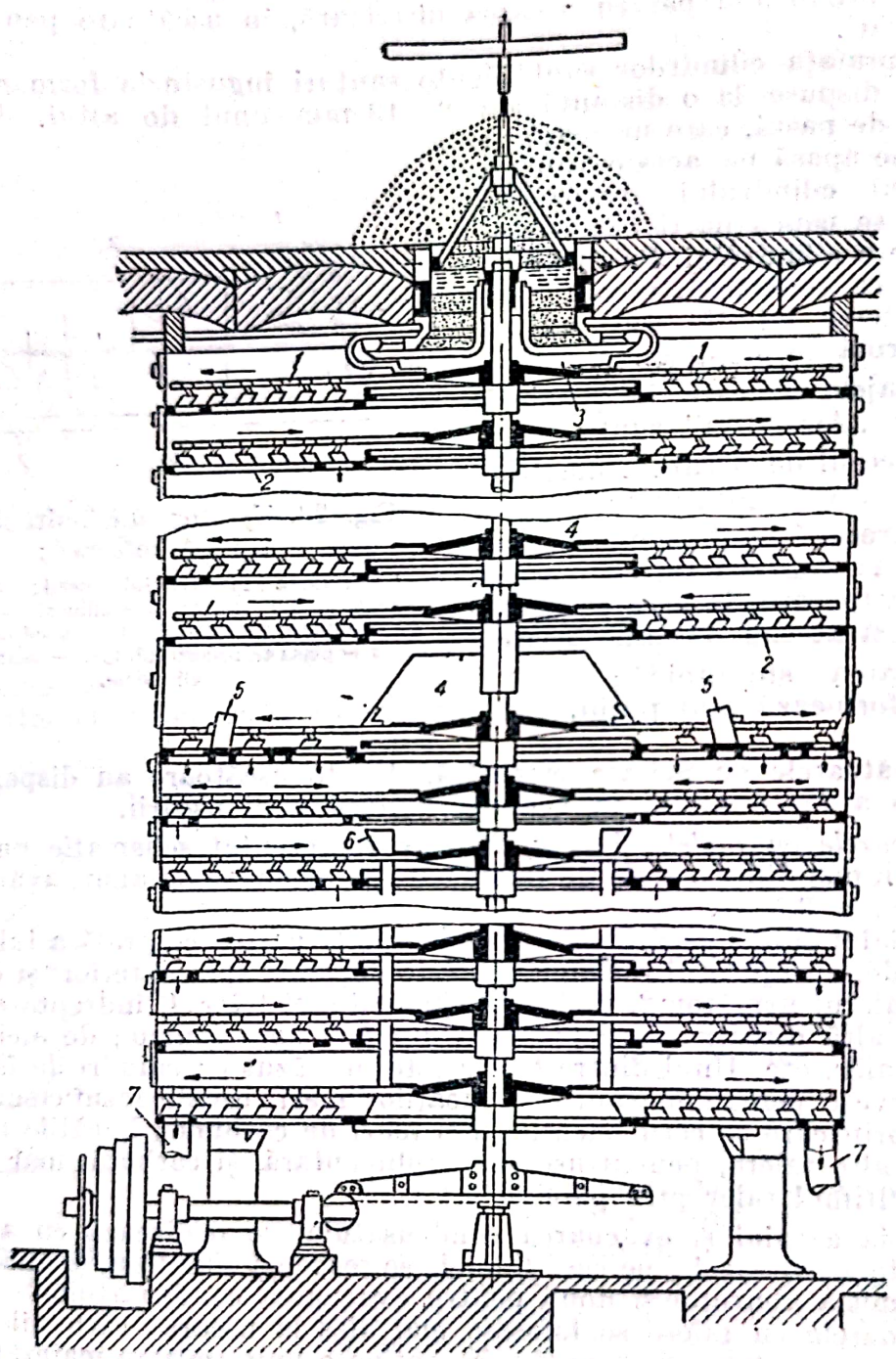


Fig. 29. Uscător cu talere.

Uscătoare cu amestecătoare. Uscătoarele cu amestecătoare sunt construite simplu, prezintă siguranță în exploatare și au toate avantajele uscătoarelor cu încălzire interioară în camera de uscare; aceste uscătoare asigură reducerea la minimum a formării prafului.

Scanned with OKEN Scanner

Părțile componente principale sunt jghiabul și amestecătorul. Funcție de forma suprafeței de încălzire și de modul de uscare, uscătoarele pot fi clasificate cum urmează:

α) cu suprafața de încălzire formată dintr'un *sistem rotitor de țevi*, de care sunt fixate amestecătoarele;

β) cu suprafața de încălzire formată din *jghiaburi* acoperite suprapuse, în care materialul este trimis dela un uscător la altul; se mai numesc uscătoare cu melc;

γ) cu suprafața de încălzire formată *atât din țevi cât și din jghiab*; acest tip de uscătoare prezintă o suprafață mare de încălzire, dar nu este recomandabil pentru materialele care se lipesc de suprafețele țevilor; uscătoarele sunt cu două etaje, prezentând o reducere importantă în suprafață a gabaritelor;

δ) uscătoare în care procesul de uscare se efectuează numai cu *gaze calde* sau *cu aer*.

Primele trei tipuri de uscătoare se calculează după diagrama *I,x*, după varianta cu preîncălzire parțială sau totală în camera de uscare.

In fig. 30 este reprezentat schematic un uscător cu amestecătoare pentru materiale în pastă. Gazele calde, cu o temperatură de 350—400°C, intră din focarul special în care arde antracit, și anume prin racordul *3*, iar cele utilizate se evacuează prin racordul *4*. Pasta se deplasează în curent paralel cu gazele, amestecându-se cu ajutorul amestecătoarelor speciale *5*, pe care se rostogolesc țevile *6*, îndepărtând materialul lipit de ele. Capacitatea de producție a acestui uscător, având diametrul de 0,8 m și lungimea de 6,0 m, în cazul uscării unor coloranți dela umiditatea de 65%, la 5—8%, este de 1,0 t/24 h. Când agitatorul are 6—10 rot/min, capacitatea de evaporare pe volumul de uscător, în raport cu apa, este de 30 kg/m³·h.

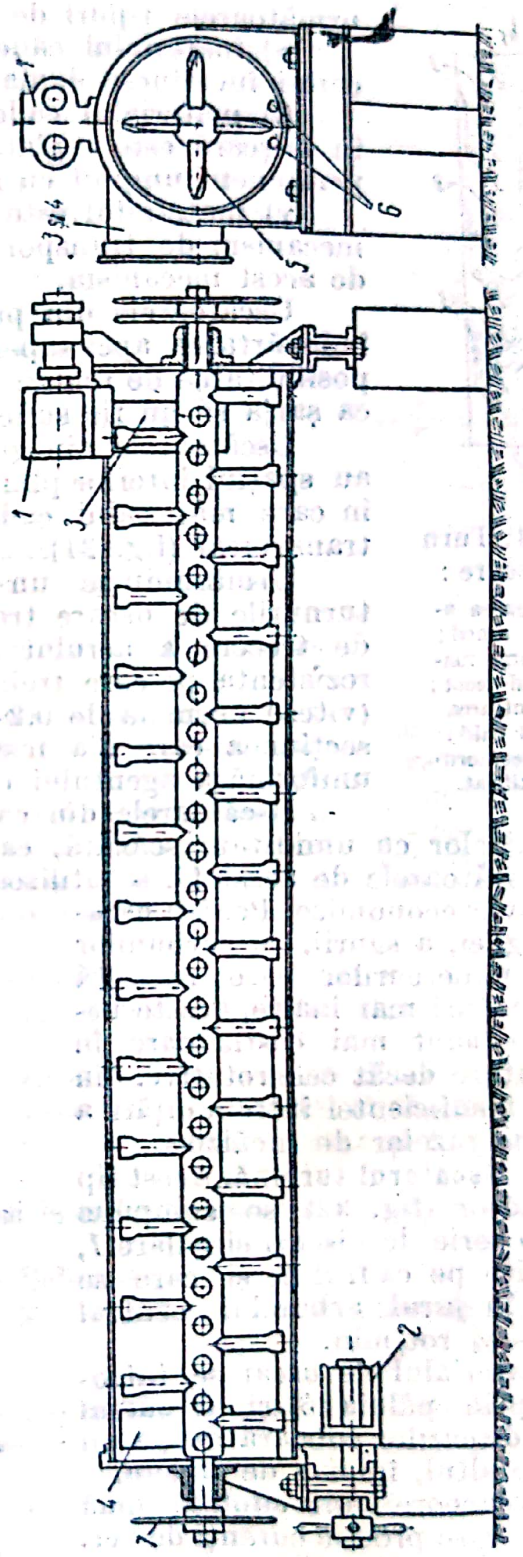


Fig. 30. Uscător cu amestecătoare:
1 — intrarea materialului umed; 2 — ieșirea materialului uscat; 3 — intrarea gazelor de ardere; 4 — ieșirea gazelor utilizate; 5 — amestecător; 6 — țevi; 7 — dispozitiv de acționare al amestecătorului și alimentatorului.

g) **Turnuri de uscare.** Caracteristica turnurilor de uscare constă în faptul că materialul se deplasează vertical, datorită greutății sale proprii. In felul acesta, materialul întâlnește, fie gazele calde, fie aerul, încălzindu-se dela suprafețele fierbinți ale dispozitivelor de încălzire pe care le învălue în deplasare. Prin căderea naturală

a materialului se economisește o cantitate mare de energie. Costul simțitor redus al construcției și deservirea ei simplă fac ca sistemul să fie economic.

După principiul de deplasare a materialului, există următoarele tipuri de turnuri de uscare:

α) materialul cade, întâlnind în cădere diferite rezistențe care-i încetinesc deplasarea;

β) materialul cade într'o masă compactă și viteza lui în mișcare este reglată constant cu un oblon; uscătorul este permanent umplut cu materialul care se usucă;

γ) materialul este deplasat în interiorul turnului cu un mecanism de transport și viteza de mișcare este determinată de acest mecanism.

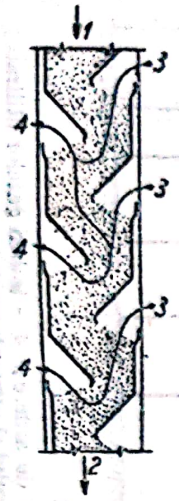


Fig. 31. Turn de uscare:
1 — intrarea aerului umed; 2 — ieșirea materialului uscat; 3 — intrarea aerului cald; 4 — ieșirea aerului utilizat.

Uscătoarele din prima categorie se folosesc numai pentru îndepărtarea apei superficiale, care se evaporă ușor; lipsește posibilitatea de reglare a duratei de uscare și se poate întâmpla ca șarja să nu fie suficient uscată.

Uscătoarele din grupa a doua se împart în: turnuri care au spațiul interior plin cu cutii cu funduri deschise și turnuri în care materialul cade fiind străbătut de un curent de aer transversal (fig. 31).

Urmărindu-se un consum cât mai mic de energie, turnurile de uscare trebue construite în așa fel, încât viteza de trecere a aerului să fie cât mai mică posibil; astfel, rezistența pe care trebue să o învingă ventilatorul este mică (viteza normală de 0,2—0,3 m/s este considerată în raport cu secțiunea care n'a fost umplută cu material). Repartizarea uniformă a agentului de uscare capătă o importanță mare.

Uscătoarele din categoria a treia se folosesc la uscarea materialelor cu umiditate scăzută, care cedează apa cu ușurință.

Uscătoarele de acest fel se utilizează mai ales pentru cereale, unde sunt în adevăr economice. Pentru uscarea argilei, a sgurii, a cărbunilor și a minereurilor care necesită temperaturi mai înalte, aceste uscătoare sunt mai costisitoare în exploatare decât cele rotative, din cauza insuficientei întrebuințări a căldurii gazelor de încălzire.

h) **Uscătorul-turbină.** Acest tip de uscător (fig. 32) se compune dintr'o serie de discuri circulare *1*, sprijinite pe cadrul *2*, și care se rotesc în jurul arborelui central cu $^1/_3 - ^1/_4$ rot/min.

Materialul de uscat se introduce prin pâlnia *3* și în cursul rotirii discurilor coboară de pe un disc pe altul, împins de raclete.

Pe arbore sunt cuplate două turbine care produc curenți de aer. La exteriorul discurilor sunt radiatoarele. Avantajul constă în faptul că în timpul uscării se face și amestecarea materialului. Uscătorul este bun pentru producție mare.

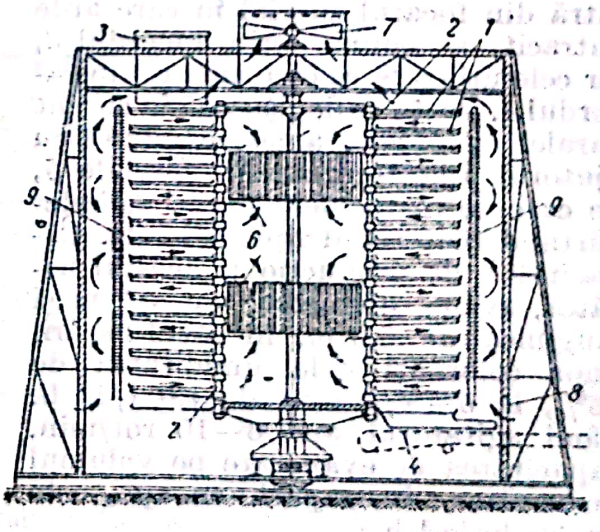


Fig. 32. Uscător turbină:
1 — disc; 2 — stelaj; 3 — alimentator; 4 — transportor cu bandă; 5 — arbore vertical; 6 și 7 — ventilatoare; 8 — canal de intrare a aerului proaspăt; 9 — calorifere.

i) **Uscătoarele prin pulverizare.** Acest tip de uscător se folosește pentru uscarea diferitelor materiale lichide și mai ales în cazul substanțelor oxidabile, al compozițiilor ușor disociabile, al fermenților, al soluțiilor coloidale, al extractelor, al laptelui, al ouălor, etc.

Materialul lichid este pulverizat în picături foarte fine cu o aparatură adecvată. Prin această pulverizare, lichidul prezintă o suprafață mare de contact cu agentul de uscare, se produce un schimb intens de căldură și particulele pulverizate cedează apa. Praful fin care cade pe podea este evacuat fără întrerupere cu ajutorul racletelor (2—3 rot/min).

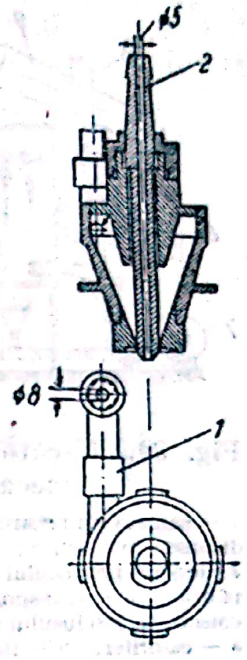


Fig. 33. Pulverizator pneumatic:
1 — intrarea aerului comprimat; *2* — intrarea lichidului.

Sistemul prezintă următoarele avantaje:
— procesul de uscare decurge foarte rapid;
— materialul fin care se obține permite, prin marea solubilitate pe care o are, să se obțină din produsul uscat un lichid cu aproape toate proprietățile lui inițiale.

Desavantajele sistemului sunt:
— gabarite specifice mari ale instalației de uscare;
— consum mare de căldură și energie;
— utilaje relativ costisitoare și complicate.

In tehnica modernă se folosesc trei sisteme de pulverizare:

α) *Pulverizarea mecanică.* Pulverizatoarele folosite au o presiune de regim de 30—200 at.

β) *Pulverizarea pneumatică.* Aceasta se face sub acțiunea aerului comprimat. Consumul de aer comprimat depinde de construcția pulverizatorului și de proprietățile lichidului. In fig. 33 este reprezentat un pulverizator pentru o productivitate de 100 l apă/h. Consumul de aer comprimat la presiunea de 3 at este de 0,3—0,6 m³ la 0°C și 760 mm col. Hg pentru 1 kg lichid. Consumul de energie este de 40 kWh/1 000 l lichid.

La temperatura de 130 — 150°C se evaporă aproximativ 2—4 kg/m³h, iar la 500 — 700°C se evaporă 15—25 kg/m³·h. Umiditatea finală a materialului este sub 1%.

γ) *Pulverizarea sub acțiunea forței centrifuge.* Se folosesc discuri cu rotație rapidă și anume 5 000—20 000 rot/min. Construcția discului și alegerea vitezei periferice depind de proprietățile fizice ale lichidului tratat și în special de viscozitatea acestuia.

Condițiile de bază pe care trebue să le îndeplinească uscătoarele cu pulverizare sunt:
— pulverizare fină și uniformă a lichidului;
— amestecare rapidă și uniformă a particulelor pulverizate de lichid cu agentul de uscare;
— funcționare regulată a aparaturii;
— posibilitatea obținerii unei mari capacități de producție într'un aparat;
— simplitate și cost redus al construcției;
— simplitate de deservire.

Toate condițiile, afară de ultima, sunt satisfăcute mai bine de sistemul cu discuri.

Pentru separarea materialului de aerul evacuat se folosesc diferite tipuri de filtre cu postav, electrice, cicloane, etc. In cele mai multe cazuri se folosesc filtre de postav, cu mâneci. Se admite ca pe 1 m² suprafață de filtru să treacă orar 60 m³ aer.

Scanned with OKEN Scanner

In fig. 34 este reprezentată schema unui uscător cu pulverizare mecanică a lichidului, care poate evapora 800 kg apă/h. Uscătorul are nouă pulverizatoare cu un cadru comun (1,5 rot/min). Lichidul din rezervorul de intrare se aduce la pulverizatoare, cu ajutorul unei pompe cu piston, la presiunea de 35 at. Aerul cald se aduce de sus în jos și iese din turn, spre două grupe de filtre de postav, prin două orificii laterale.

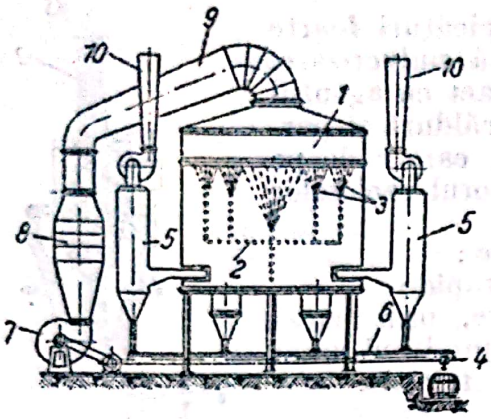


Fig. 34. Uscător cu pulverizare mecanică:

1 — camera de uscare; *2* — brațe rotitoare dispuse în cruce; *3* — pulverizatoare; *4* — ieșirea produsului uscat; *5* — filtre de pânză; *6* — transportor elicoidal pentru colectarea produsului uscat; *7* — ventilator; *8* — calorifer, *9* — intrarea aerului cald; *10* — ieșirea aerului utilizat.

In tabela 6 se indică consumul de energie pentru pulverizare.

Capacitatea de evaporare (kilograme de apă evaporată orar de fiecare metru cub de uscător) stabilită în uscătoarele existente rezultă din tabela 7.

Viteza agentului de uscare este de 0,2—0,4 m/s. Starea higrometrică a aerului utilizat trebue să fie redusă (cel mult 25%). Pentru aceste uscătoare nu este potrivită recircularea agentului de uscare.

j) **Uscătoarele pneumatice.** Aceste uscătoare se compun dintr'o cameră de uscare în formă de tub, în care materialul pulverulent se găsește în suspensie Pentru a menține particulele materialului în stare de suspensie, viteza aerului din tub trebue să fie de 10—30 m/s, în funcție de dimensiunile particulelor.

Tabela. 6

Consumul de energie pentru pulverizare în uscătoare cu pulverizare

Debitul uscătorului	*G*	kg/h	250	500	1 000	2 000
Pulverizarea mecanică $p = 30$ — — 50 at	*P*	kW	0,4	1,6	2,0	4,0
Pulverizare pneumatică $p = 3$ at, consum de aer 0,5 — 0,6 m^3/kg .	*P*	kW	10	20	40	80
Pulverizare centrifugală	*P*	kW	8	15	20	30

Acest tip de uscătoare se folosește în cazul materialelor în bucăți mici care au timp să se usuce în fracțiunea scurtă de timp care este determinată de viteza suspensiei și lungimea uscătorului. Eficacitatea uscării în stare de suspensie se explică prin prezența unor condiții favorabile pentru schimbul de căldură: creșterea suprafeței specifice și a coeficientului de transmitere a căldurii. Atunci când materialul se poate supune între timp unei fărâmițări, tubul uscător se poate combina cu un desintegrator, cu o moară și cu un dispozitiv de tăiere. Folosirea fărâmițării intermediare și a recirculației

Tabela 7

Capacitatea de evaporare a uscătoarelor prin pulverizare

Temperatura gazelor °C	kg apă/$m^3 \cdot h$
130 — 150	2 — 4
300 — 400	8 — 12
500 — 700	15 — 25

materialului permite, în multe cazuri, să se rezolve şi problema uscării materialelor foarte umede: cărbunele brun, iarba, foile de sfeclă, etc.

In fig. 35 este reprezentată schema unui uscător pentru recuperarea deşeurilor din apele reziduale, pentru arderea lor sau pentru folosire ca îngrăşământ. In tubul uscător intră un amestec de sediment uscat din ciclonul *3* şi din cel tasat dela filtrul cu vid *6*. După o uscare prealabilă în porţiunea

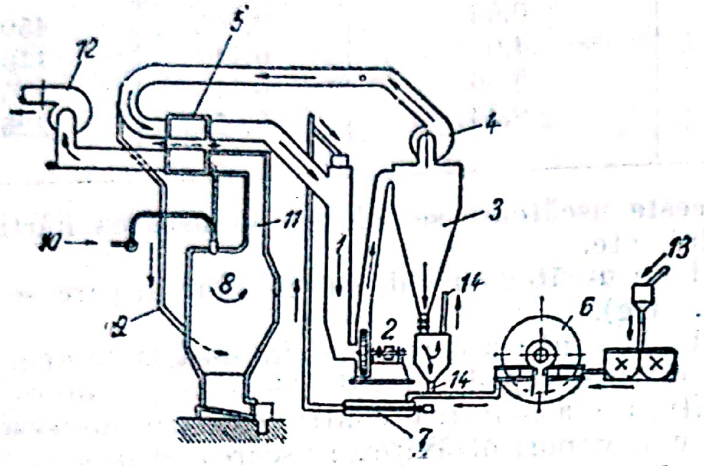


Fig. 35. Uscător pentru recuperarea deşeurilor din apele reziduale:

1 — porţiunea descendentă a tubului de uscare; *2* — moară; *3* — ciclon; *4* — ventilator de recirculaţie; *5* — calorifer; *6* — filtru de vid; *7* — amestecător pentru reziduul decantat cu materialul uscat; *8* — focarul cazanului; *9* — aruncarea prafului în focar; *10* — combustibil suplimentar; *11* — gaze de evacuare; *12* — ventilator de tiraj; *13* — ape reziduale; *14* — material uscat.

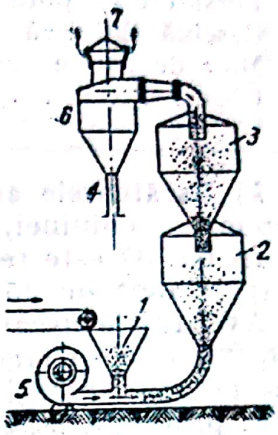


Fig. 36. Uscător cu curent de aer cu două silozuri:

1 — alimentarea cu material umed; *2* şi *3* — silozuri; *4* — ieşirea materialului uscat; *5* — admisia agentului de uscare; *6* — ciclon; *7* — ieşirea gazelor utilizate.

descendentă *1*, (temperatura fiind înaltă), materialul depus intră în moara *2*, iar de acolo, în stare mărunţită, trece în tubul uscător. Amestecul utilizat este aruncat parţial în focarul *8* al cazanului, iar masa principală a agentului de uscare parcurge încălzitorul de regenerare *5*, alimentat cu gaze din cazan (500 — 600°C); amestecul reîncălzit se întoarce în uscător.

Acest tip de uscător se utilizează când se cere ca produsul finit să fie sub formă de praf omogen, a cărui fineţă este reglată de viteza gazelor la ieşirea lor din moară. Cu toate că uscarea materialului în stare de suspensie are un efect maxim la temperaturi înalte ale gazelor, când se supune uscării un material foarte sensibil la temperatură (de exemplu acid salicilic) sau când, pentru încălzire, se utilizează aburul dela priza turbinei, nerentabilitatea lucrului la temperatură joasă este compensată prin avantajele folosirii aburului utilizat.

In fig. 36 este reprezentat un uscător cu curent de aer, cu două silozuri. Acesta poate funcţiona cu aer şi cu gaze calde, funcţie de umiditatea iniţială şi de cea finală, de proprietăţile materialului şi de temperatura gazelor. In uscătoarele cu curent de aer, materialul se poate evacua prin ţeava de aspiraţie, în acelaşi timp cu agentul de uscare. Durata de uscare în uscătorul cu curent de aer nu se pretează la o reglare precisă, deoarece depinde de felul materialului, de viteza gazelor la intrare, de capacitatea de producţie, cum şi de poziţia ţevii de admisie.

In tabela 8 sunt o serie de date privind funcţionarea uscătoarelor pneumatice.

Tabela 8

Date în legătură cu funcţionarea uscătoarelor pneumatice

Material de uscat	Umiditate iniţială raportată la solidul uscat kg/kg	Umiditate finală kg/kg	Debit kg/h
Persulfat de potasiu . .	0,05	0,002	450
Cazeină sintetică	4,0	0,11	110
Miez de fructe	5,66	0,11	135
Gips	0,33	0,05	225

k) **Uscătoarele cu vid.** Aceste uscătoare se folosesc la uscarea hârtiei, a fructelor, a chininei, a cleiului, etc.

In fig. 37 este reprezentat un uscător cu vid, cu tambur în care se face vid (presiunea de 35 mm col. Hg).

Avantajele uscătorului cu vid sunt: uscarea mai intensă la temperaturi joase (uscarea se face de trei ori mai repede în vid, decât la presiunea normală pentru aceeaşi temperatură); asigurarea contra oxidării materialului uscat; protecţia faţă de eventuali vapori otrăvitori; uscarea se face în toată masa corpului de uscat.

Desavantajul constă în preţul de cost ridicat, din cauza construcţiei complicate.

In fig. 38 este reprezentat un uscător cu vid, cu agitator, care are funcţionare discontinuă.

In fig. 39 este redată schema unei instalaţii, cu agitator, pentru uscarea în vid.

Materialul este introdus în uscătorul *1* prin gura de alimentare *2*. Vaporii formaţi trec prin separatorul de praf *4* în coloana barometrică *5*. Gazele necondensabile sunt evacuate prin pompa de vid *6*. După terminarea uscării se face legătura cu atmosfera şi se descarcă materialul prin gura *3*. Un astfel de uscător, utilizat pentru coloranţi, poate conţine 500—600 kg produs de uscat. Timpul de uscare este de 6—10 ore. El poate evapora 15—20 kg apă/m²·h.

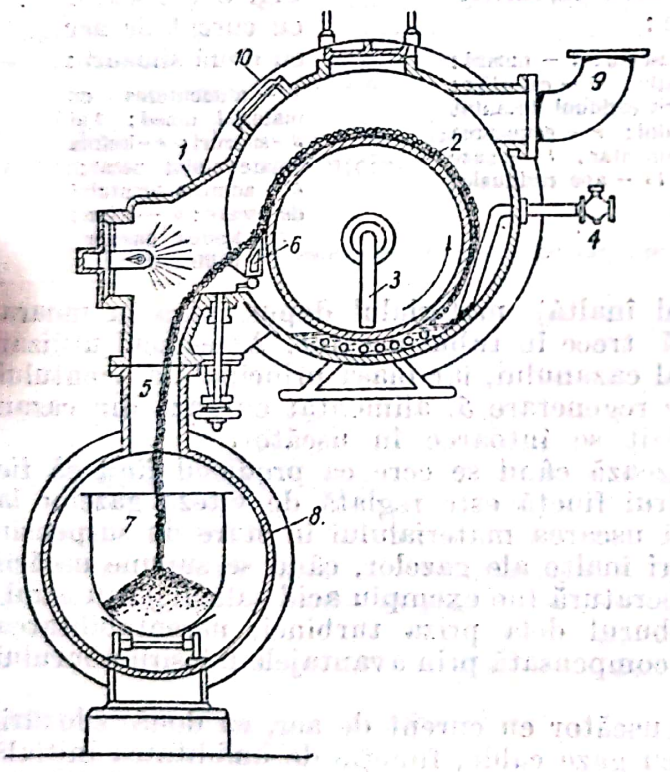


Fig. 37. Uscător cu vid cu funcţionare continuă:
1 — corpul maşinii; *2* — cilindru; *3* — tub de vid; *4* — tub pentru alimentarea cu material; *5* — material uscat; *6* — cuţit; *7* — cărucior; *8* — cameră recipient; *9* — tub pentru evacuarea vaporilor din corpul maşinii; *10* — och de observare.

l) **Uscarea cu raze infraroşii.** Acest fel de uscare este indicat pentru produse cu grosimea mai mare şi sensibile la uscare, deoarece razele sunt absorbite progresiv de către produs, fără să usuce imediat stratul superficial care ar împiedica uscarea straturilor interioare.

Radiaţiile infraroşii sunt produse, fie de lămpi, fie de ţevi de fier încălzite la 350°C prin gaze de ardere şi care sunt dispuse pe pereţi în interiorul camerei

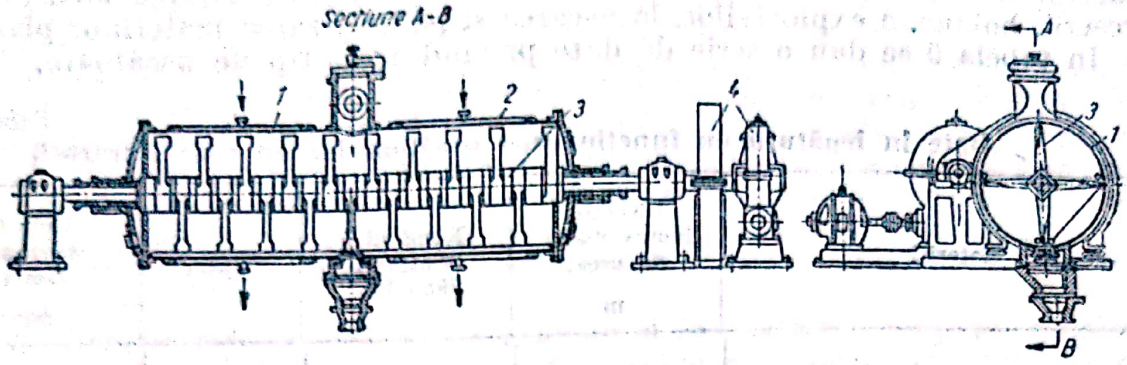


Fig. 38. Uscător cu vid cu agitator:
1 — corp; *2* — cămaşă de abur; *3* amestecător orizontal; *4* — acţionare.

de uscare. Este indicat ca sursa de raze infraroşii să emită raze pe o bandă largă de lungimi de undă. Din acest punct de vedere, plăcile de fier încălzite sunt superioare lămpilor cu filament de wolfram.

Uscătoarele la care se utilizează raze infraroşii pot fi de mai multe feluri:

α) etuve fixe a căror parte superioară este acoperită cu lămpi pentru uscare;

β) clopote în formă apropiată de a suprafeţei de uscat, acoperite în interior cu lămpi de uscare

γ) benzi sau jghiaburi pe care se transportă materialul de uscat sub lămpile de uscare (fig. 40).

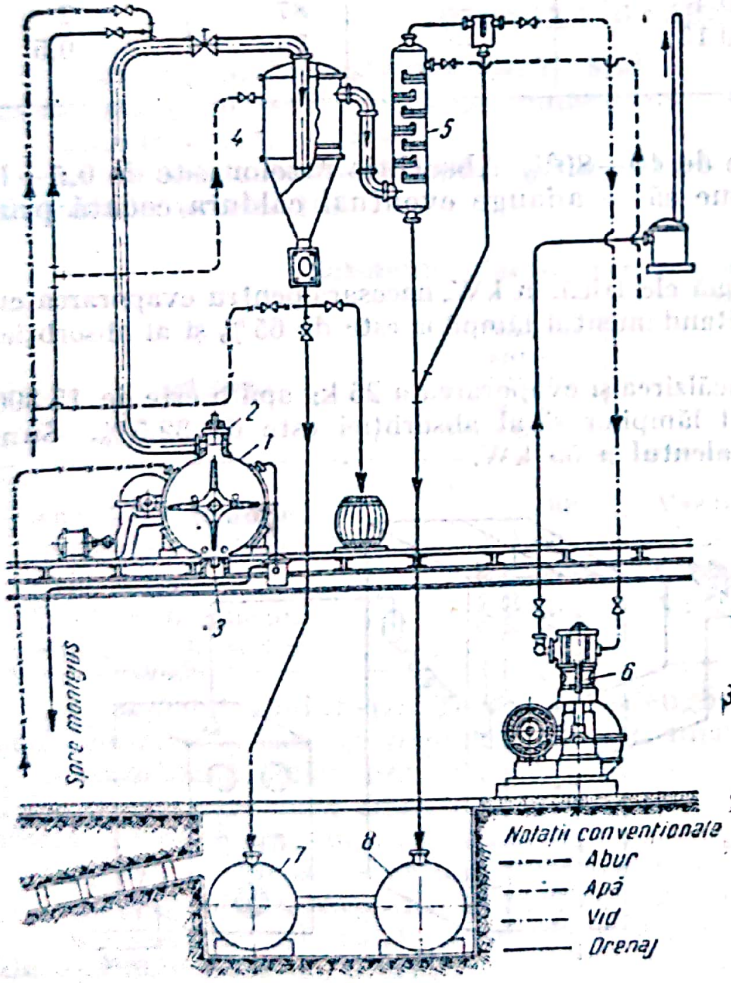


Fig. 39. Instalaţie de evaporare în vid:
1 — uscător; *2* — deschidere de alimentare; *3* — deschidere de evacuare; *4* — separator de praf; *5* — condensator barometric; *6* — pâlnie de vid; *7* şi *8* — rezervoare.

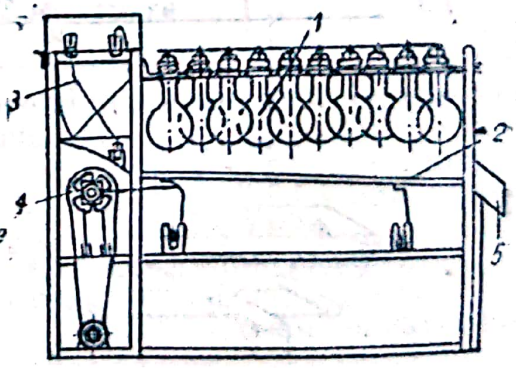


Fig. 40. Uscător cu raze infraroşii pentru cereale:
1 — suport de lămpi; *2* — jghiab înclinat; *3* — silos de alimentare; *4* — mecanism de scuturare; *5* — jghiab de golire.

Uscarea cu raze infraroşii se aplică la : argile coloidale, bentonite, piese de ceramică fină, pulberi metalice, emulsii fotografice, filme, regenerarea de geluri de alumină sau de silice, preparate farmaceutice, uscarea lacurilor pe caroserii, bobine, a explozivilor, la uscarea şi polimerizarea materiilor plastice.

In tabela 9 se dau o serie de date privind acest tip de uscătoare.

Tabela 9

Date în legătură cu funcţionarea uscătoarelor cu raze infraroşii

Material	Distanţa lampă-obiect de uscat m	Numărul şi Wattajul lămpilor	W/dm²	Timp de şedere sub lămpi min
Emulsii fotografice pe sticlă	0,6 — 0,9	6 — 260	3,86	2
Clei	0,4	6 — 260	17	4 — 6
Granule plastice	0,3 — 0,9	24 — 260	20—10	5 — 45
Oxid de aluminiu	0,25 — 0,3	32 — 260	57	20
Azotat de argint	0,4	—	87	2
Hârtie de bancnote	0,15	—	76	0,5

Randamentul lămpilor este de 40—80%. Absorbţia razelor este de 0,5—1. La căldura dată de lămpi trebue să se adauge eventual căldura cedată prin convecţie de către gaze.

Exemplu. Să se calculeze energia electrică, în kW, necesară pentru evaporarea cu radiaţii infraroşii a 25 kg apă/h. Randamentul lămpilor este de 65 % şi al absorbţiei de 50 %.

Căldura necesară pentru preîncălzirea şi evaporarea a 25 kg apă/h este de 15 300 kcal/h. Randamentul combinat al lămpilor şi al absorbţiei este de 32,5 %. Sunt necesare 471 000 kcal/h sau echivalentul a 55 kW.

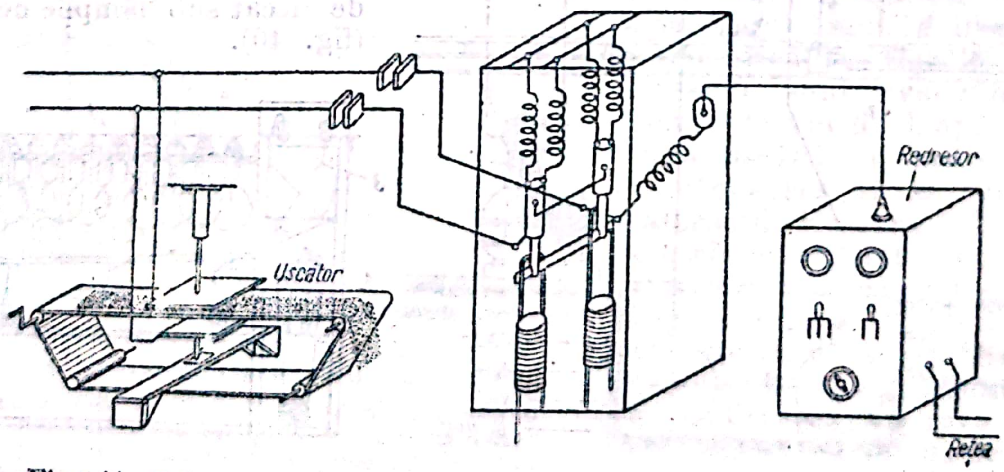


Fig. 41. Schema unui uscător prin curenţi de înaltă frecvenţă.

m) **Uscarea prin curenţi de înaltă frecvenţă.** Ea se poate face prin pierderi dielectrice sau prin curenţi induşi.

α) *Uscarea prin pierderi dielectrice.* Produsul de uscat este așezat în câmpul unui condensator, într'un circuit oscilant de înaltă frecvență. In material se desvoltă o cantitate de căldură care depinde de constanta dielectrică, de factorul de pierdere în material, de frecvență și de tensiune.

Incălzirea se face uniform în toată masa corpului; umiditatea trece din interior spre exterior. Avantajul constă în faptul că pierderile dielectrice scad pe măsură ce scade umiditatea și deci se evită supraîncălzirea la sfârșit. Procedeul este indicat pentru produse a căror uscare este anevoioasă prin metodele obișnuite și se aplică la produse refractare de calitate superioară, plante medicinale (care își păstrează aspectul la uscare), țesuturi groase, etc.

In fig. 41 este reprezentată schema unui uscător prin curenți de înaltă frecvență.

β) *Uscarea prin curenți induși* de medie și de înaltă frecvență nu interesează decât suprafața corpului și se numește uscare peliculară. In corpurile bune conducătoare de electricitate, ca metalele acoperite cu picturi sau cu lacuri, curenții Foulcault provoacă încălzirea piesei metalice, iar uscarea stratului de lac se produce dela interior spre exterior. Uscarea este rapidă, tuburi mici, lăcuite, pentru aparate de radio, putându-se usca în 20 s.

USCAREA GAZELOR

Uscarea gazelor este necesară când în procesul tehnologic se cer gaze uscate sau când este pericol de condensare a apei dealungul conductelor.

Gazele pot fi uscate:

α) *cu substanțe higroscopice (prin absorbție).* Aceste substanțe sunt cele indicate în tabela 10.

Tabela 10

Substanțe higroscopice și gradul de uscare

Substanța	Presiunea parțială a vaporilor de apă mm col. Hg	Substanța	Presiunea parțială a vaporilor de apă mm col. Hg
Anhidridă fosforică	<0,00002	Var nestins	0,20
Anhidridă fosforică topită .	0,002	Clorură de calciu (granule)	0,14 – 0,25
Acid sulfuric	0,003	Clorură de zinc	0,8
Oxid de magneziu	0,008	Sulfat de cupru	1,4
Hidroxid de sodiu	0,16		

Se mai întrebuințează glicerina, etilenglicolul și clorura de litiu, care nu este corozivă și care se regenerează prin încălzire.

Absorbanții solizi sunt introduși într'o coloană cilindrică pe care o umplu 75% și prin care sunt trecute gazele de uscat. Absorbanții lichizi sunt pulverizați sau se preling pe inele Raschig;

β) *prin comprimare,* vaporii din gaze se condensează și sunt colectați.

γ) *prin răcire,* vaporii de apă se condensează ca zăpadă.

La temperaturi sub 0°C relația între temperatură și presiunea vaporilor de apă este dată de tabela:

Temperatura °C	0	5	10	15
Pres. mm col. Hg	4,57	3,0	1,95	1,24

Scanned with OKEN Scanner

δ) *prin adsorbţie.* Adsorbţia se poate face cu :

— gel de silice, care se poate regenera prin încălzire la 150—250°C ; gelul nu se uzează, nu se disolvă şi poate fi întrebuinţată mult timp. Presiunea parţială a vaporilor de apă la uscarea cu gel de silice poate ajunge la 0,003 mm col. Hg ;

— alumină granulată, care absoarbe apă până la 12—14% din greutatea sa ; apoi, activitatea scade şi trebue reactivată prin încălzire cu aer cald sau cu serpentine cu vapori. Reactivarea se poate face de mii de ori. Randamentul maxim se obţine când gazul de uscat are temperatura sub 30°C.

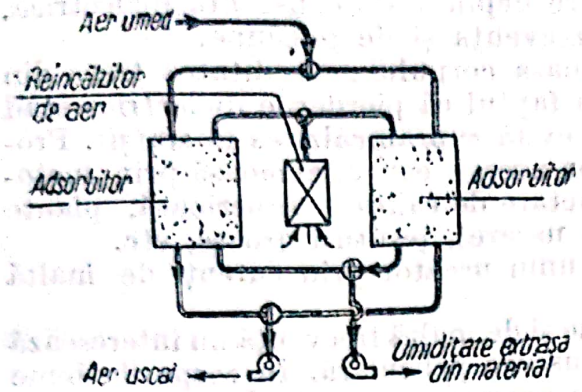


Fig. 42. Uscător de gaze prin adsorbţie.

In fig. 42 este redată schema unui dispozitiv de adsorbţie cu regenerare, compus din două adsorbere care lucrează succesiv.

XXVII. FLUIDIZAREA

Elaborarea unor procedee industriale importante sau desvoltarea altora au devenit posibile prin introducerea unei tehnice noi de contact între solide pulverizate şi gaze, numită „fluidizare". Contactul intim între solide şi gaze este determinant în reacţiile dintre solide şi gaze (de exemplu gazeificarea cărbunelui), în reacţiile în care solidul are rolul unui catalizator (reacţiile catalitice eterogene) şi în procesele în care gazul sau solidul transmit căldură unul celuilalt (de exemplu desuleierea şisturilor). In toate aceste cazuri, rezistenţa principală, la schimbul de masă sau de căldură între cele două faze, este cauzată de prezenţa unei pelicule de gaz în zona interfacială.

Prin peliculă, transferul de materie se face prin procesul lent al difuziunii, iar transferul de căldură, prin mecanismul, deasemenea lent, al conductivităţii. Dificultatea îndepărtării rapide a căldurii dela suprafaţa activă, în reacţiile catalitice eterogene exoterme, cauzează ridicări locale de temperatură, care pot produce deplasarea echilibrului, promovând reacţii secundare nedorite, sau pot avea ca efect deteriorarea rapidă a catalizatorului. Prin fluidizarea solidului, grosimea peliculei se micşorează şi, odată cu acesta, scade şi rezistenţa opusă la schimbul de materie sau de căldură între cele două faze. Fluidizarea constitue şi un mijloc comod de manipulare a materialelor solide pulverizate, la şi dela zona de reacţie a proceselor industriale.

Pentru a arăta modul cum se produce fluidizarea solidelor, se consideră un tub vertical de sticlă, deschis la ambele extremităţi, în care se găseşte un strat de particule solide, având faţa superioară liberă, iar cea inferioară, susţinută de o sită metalică.

Dacă prin stratul de particule solide trece un curent ascendent de gaz inert, comportarea sistemului trece printr'o serie de faze reproductibile, pe măsură ce viteza gazului creşte.

La viteze mici (0,1—0,3 m/s), gazul trece printre particulele de solid fără să provoace o deplasare relativă a acestora, iar căderea de presiune, datorită frecării între gaz și solid, este inferioară celei corespunzătoare greutății stratului de particule.

Cu creșterea vitezei gazului, crește și căderea de presiune, iar stratul începe să se umfle. Volumul acestuia continuă să crească, până când frecarea dintre gaz și particule devine suficient de mare pentru ca particulele să nu se mai sprijine între ele, ci să fie susținute de gaz. In această fază, căderea de presiune este egală cu suma greutății stratului pe unitatea de secțiune și a frecării stratului de pereții tubului. Fără să fie agitate violent, particulele au o oarecare libertate de mișcare între ele, „vibrând" în jurul pozitiei lor medii. In această fază, stratul se găsește în *fluidizare liniștită* și se comportă ca un lichid: prezintă mobilitatea unui lichid putând curge dintr'un vas în altul, exercită o presiune hidrostatică și are o suprafață netă de separare de faza gazoasă de deasupra. Dacă în locul gazului s'ar fi folosit un lichid pentru fluidizarea solidului, o ușoară creștere a vitezei lichidului ar fi provocat o răspândire uniformă a particulelor de solid în masa lichidului. In cazul gazelor însă, nu se realizează această uniformitate de distribuție și solidul se găsește răspândit în gaz, atât ca particule individuale, cât și ca agregate de particule.

O nouă creștere a vitezei provoacă o mișcare violentă a particulelor în strat, dând naștere *fluidizării turbulente*. In această fază, masa solidului este străbătută de bule de gaz de diverse dimensiuni, care se sparg la fața superioară a zonei de separație, răspândind un praf fin, ceeace face ca suprafața de separație să apară difuză. Intreaga masă are aparența unui lichid care fierbe. In aparatura de laborator, uneori bulele de gaz se pot uni, umplând întreaga secțiune a tubului, care astfel este străbătut de straturi succesive de gaz și solid; prin această acțiune de „piston", poate fi scos din tub.

O creștere a vitezei peste faza fluidizării turbulente produce antrenarea completă a particulelor de solid, care sunt transportate cu gazul sub forma unei suspensii. Masa în fluidizare turbulentă se obișnuește să fie numită „faza densă", iar amestecul de pulbere fină și gaz de deasupra acesteia, „faza de suspensie dispersă". In fluidizarea liniștită și în fluidizarea turbulentă, sistemul faza densă se comportă analog unui lichid, iar suspensia dispersă, analog unui gaz.

Caracteristicele fazei dense sunt influențate de caracteristicele particulelor, de viteza gazului și de dimensiunile vasului. Particulele mici, de ordinul a 10 μ (catalizatori sintetici de cracare), au proprietăți pronunțate de adezivitate, care le aglomerează în agregate cu diametrul de câțiva milimetri, când stratul este străbătut de gaz la viteze de până la 0,30 m/s. Cu particulele care au diametrul de ordinul a 25 μ, acest fenomen de agregare este mai puțin pronunțat, iar cu particule de 40 μ se obține o fluidizare satisfăcătoare. Efectul vitezei gazului asupra densității stratului rezultă din tabela 1.

Mișcarea în formă de piston, descrisă mai sus, când straturile de solid alternează cu bule mari de gaz, care umplu complect secțiunea tubului, se obține prin unirea bulelor în cursa lor ascendentă prin strat; particulele cu densitatea mare și cu diametrul mare tind să producă mișcarea de „piston" cu mai multă ușurință decât particulele mici și ușoare. Mișcarea de „piston" se poate evita folosind viteze mici de curgere a gazului, vase cu diametre mari și straturi de solid puțin adânci.

Starea de suspensie dispersă este folosită în transportul solidelor.

Pentru procesele chimice este importantă faza densă, caracterizată prin starea de fluidizare turbulentă.

Scanned with OKEN Scanner

Caracteristicele esențiale ale sistemelor în stare de fluidizare turbulentă sunt:

1) egalizarea temperaturii;
2) posibilitatea menținerii unei concentrații ridicate de solid;
3) amestecarea gazului în strat;
4) uniformitatea fluidizării.

Cel mai important avantaj al fluidizării îl constitue egalizarea rapidă a temperaturii în toată masa fluidizată și eliminarea pe această cale a zonelor supraîncălzite, care pot da naștere la reacții nedorite.

Tabela 1

Efectul vitezei gazului asupra densității stratului

Viteza gazului m/s	Dimensiunea particulelor μ			
	46	64	87	111
	Densitatea stratului kg/m³			
0,03	340	410	475	545
0,30	220	320	405	490
0,60	160	235	340	430

In reactoare industriale (conținând mase în fază de fluidizare turbulentă), înalte de câțiva metri și având diametrul mai mare decât 10 m, în care au loc desvoltări considerabile de căldură, temperatura se menține atât de uniformă, încât diferențele maxime observate nu depășesc 3 °C. Egalizarea temperaturii este produsă de amestecarea intensă a particulelor, deci de curenții de convecție ai gazului și ai particulelor de solid. Coeficienții de transmitere a căldurii sunt de 10—30 de ori mai mari în mase fluidizate, decât în sistemele obișnuite de încălzire. Astfel, pentru schimbul de căldură între aerul care fluidizează o pulbere într'un tub cu diametrul de 0,1 m și pereții acestui tub, la 250°C, se pot obține coeficienți de transmitere până la 500 kcal/m²·h·grd. Dacă s'ar fi urmărit să se obțină același coeficient de transmitere între aer și pereții aceluiași tub gol, ar fi fost necesar o viteză a aerului mai mare decât 400 m/s, care ar fi fost asociată cu o cădere de presiune de aproximativ 7 kgf/cm² pe 100 m. Consumul de putere necesar, pentru a transporta aceeași cantitate de căldură la peretele tubului, este de câteva ori mai mic, în cazul fluidizării, decât în cazul schimbului direct între aer și perete.

Mersul reacțiilor poate fi influențat favorabil prin mărirea concentrației solidului în zona de reacție. In fluidizarea continuă, acest lucru se poate realiza prin mărirea alimentării reactorului cu solid. In adevăr, s'a observat că, pentru o anumită viteză a gazului, debitul de solid poate varia între limite largi, fără a prejudicia calitatea fluidizării. Caracteristica fluidizării turbulente constă în faptul că, în strat, concentrația solidului este mai ridicată decât indică legea lui Stokes. Această diferență crește cu micșorarea vitezei gazului și se datorește „alunecării" particulelor de solid. Viteza de alunecare, măsurată prin diferența dintre viteza medie de curgere a gazului și viteza medie a particulelor de solid, este relativ independentă de valoarea vitezelor de alimentare a celor două faze, de densitatea gazului (între 0,1 și 5 at), și este mult mai mare decât vitezele calculate pentru căderea liberă a particulelor izolate. Viteza de alunecare variază cu mărimea particulelor, și anume, crește cu micșorarea diametrului particulelor.

Amestecarea intensă a particulelor de solid este însoțită și de o amestecare a gazului. In stratul fluidizat există, afară de circulația ascendentă a curentului principal de gaz, o circulație radială și una descendentă.

Circulația gazului contribue la diluarea reactanților gazoși cu produsele reacției și la o supraexpunere a lor. Acest desavantaj inerent fluidizării, nu poate fi evitat fără a influența în mod negativ caracteristica favorabilă a fluidizării, egalizarea temperaturii.

Scanned with OKEN Scanner

O altă caracteristică a fluidizării este lipsa relativă de uniformitate. Prin aceasta se înțelege distribuția inegală a particulelor în agentul fluidizant, datorită prinderii lor parțiale în aglomerate de mărime, formă și consistență neregulată, și cu o existență transitorie. Se observă că diferența de temperatură între faza dispersantă și gazul cuprins în aglomerate poate fi apreciabilă, însă nu poate fi măsurată cu aparatele obișnuite de măsurare a temperaturii, a căror inerție este mult prea mare în comparație cu viteza schimbărilor în forma aglomeratelor.

Pe de altă parte, suprafața catalizantă a particulelor prinse în agregate nu este accesibilă gazului care trece prin canalele formate de acestea și astfel raportul gaz/suprafață solidă ca și timpul de contact, pot fi foarte diferite la această scară de observație. Lipsa de uniformitate poate constitui un neajuns grav pentru unele reacții foarte sensibile la variații de temperatură.

Tehnica fluidizării a fost aplicată cu succes unor reacții de o deosebită importanță industrială. In cele ce urmează se va face o scurtă descriere a aplicațiilor ei la:

1) cracarea catalitică;
2) sinteza hidrocarburilor și a unor produse oxigenate, din oxid de carbon și hidrogen;
3) desuleierea șisturilor uleioase;
4) gazeificarea cărbunelui la gaz de generator și gaz de apă;
5) arderea calcarului.

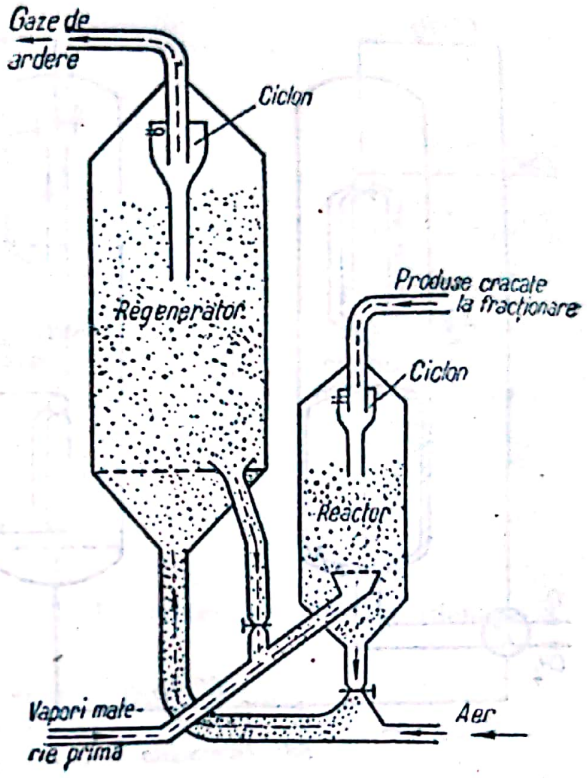


Fig. 1. Cracarea catalitică.

1. *In cracarea catalitică* bazată pe tehnica fluidizării (fig. 1), materia primă, constând din vapori de motorină, primește catalizatorul pulverizat (silico-aluminați sintetici sau naturali) înainte de a intra la partea inferioară a reactorului. Catalizatorul curge din regenerator în conducta verticală de evacuare, iar din aceasta, prin acțiunea greutății propriei coloane hidrostatice, intră în conducta de alimentare a reactorului. Aici, vaporii de materie primă antrenează catalizatorul în suspensie dispersă, spre reactor. In secțiunea lărgită a reactorului, catalizatorul se depune. Gazele, trecând prin masa de catalizator, o mențin în stare de fluidizare turbulentă. Se formează deci două faze distincte: o fază densă, inferioară, care se aseamănă cu un lichid în fierbere, și o fază gazoasă, în care este antrenat o parte din catalizator.

In faza densă are loc cracarea la o temperatură de circa 500°C, într'un timp de reacție de aproximativ 20 s. Inainte de ieșirea din reactor, vaporii trec prin separatorul-ciclon montat în partea superioară a reactorului, iar de aici sunt introduși, practic liberi de suspensie, în coloanele de fracționare. Catalizatorul curge, din partea de jos a reactorului, în conducta de evacuare, din care, antrenat cu aer, intră la baza regeneratorului. Secțiunea largă a vasului de regenerare are ca efect — ca și în cazul reactorului — o reducere a vitezei suspensiei și deci o depunere a catalizatorului. Aerul, trecând prin stratul de catalizator, odată cu menținerea lui în stare de fluidizare turbulentă, oxidează carbonul depus în timpul reacției de cracare. Prin arderea carbonului,

catalizatorul își recapătă proprietățile inițiale, cu condiția ca temperatura regenerării să nu depășească 600—625°C. Uniformitatea temperaturii este asigurată prin fluidizare, iar nivelul scăzut al temperaturii este menținut prin diluarea aerului cu un gaz inert (abur). Din regenerator, catalizatorul este readus la reactor, complectând astfel ciclul.

Toate operațiile descrise mai sus sunt continue și se efectuează fără intervenția vreunui mecanism, prin simpla curgere a catalizatorului fluidizat, dela o zonă cu presiune mai înaltă la una cu presiune mai joasă, sau prin antrenare cu vapori sau cu aer în suspensie dispersă.

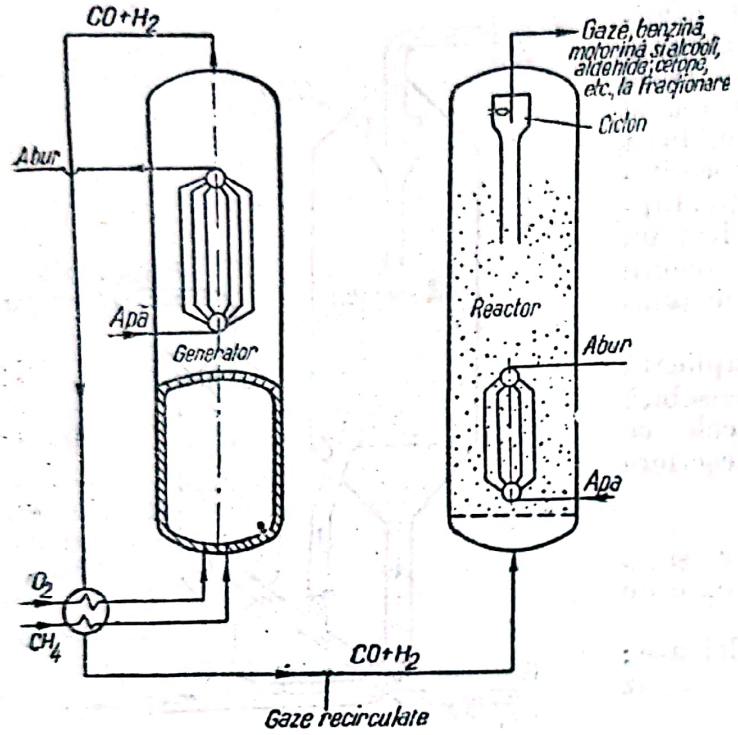


Fig. 2. Sinteza de hidrocarburi și compuși oxigenați.

In instalațiile industriale, în faza densă, viteza curgerii este de 0,5—1,5 m/s; masa fluidizată are o greutate specifică de 250—650 kgf/m³. Viteza minimă la care are loc antrenarea în fază de suspensie dispersă este de 4,5 m/s; condițiile optime se realizează la viteza de circa 9 m/s căreia îi corespunde o greutate specifică sub 80 kgf/m³. Cantitatea de catalizator circulată în instalațiile industriale este foarte mare. Astfel, o unitate cu o capacitate de cracare de 2 400 t/zi circulă între 1 500 și 2 400 t catalizator/h. Un ciclu complect de reacție și regenerare este efectuat în 20 min. Pierderile de catalizator sunt de circa 0,005%.

2. *Sinteza hidrocarburilor* — pornind dela un amestec de oxid de carbon și hidrogen, obținut prin oxidarea incomplectă a metanului cu oxigen — a deschis o largă perspectivă industrială prin aplicarea tehnicei fluidizării. Desvoltarea acestei reacții de sinteză a fost întârziată, în trecut, de necesitatea de a opera cu reactori de capacitate redusă, din cauza dificultății de a absorbi cantitatea mare de căldură degajată de reacția exotermă și de a menține constantă temperatura de reacție. Aplicarea tehnicei fluidizării a eliminat aceste neajunsuri. O instalație cu o capacitate de aproximativ 1 400 t/zi, operând cu catalizator fix, are nevoie de 128 de reactori și de aproximativ 500 000 m² suprafață de răcire, față de 4 reactori și 2 000 m² suprafață de răcire, cât are o instalație care operează la aceeași capacitate cu catalizator fluidizat. La procedeul cu strat fix se întrebuințează un catalizator cu bază de cobalt, pe când la procedeul cu catalizator fluidizat se întrebuințează fier, și se obține o benzină cu cifră octanică ridicată.

In fig. 2 este reprezentată schema de lucru a instalației bazate pe fluidizarea catalizatorului. Metanul și oxigenul sunt preîncălziți separat, la aproximativ 500°C, și sunt introduși la partea inferioară a generatorului, unde se produce arderea. Căldura desvoltată este absorbită parțial de apa care circulă printr'un fascicol de țevi dispuse în partea superioară a generatorului

(producere de abur). Temperatura în generator este de aproximativ 1 350°C, iar presiunea de lucru, de 20 — 30 at. După ieşirea din generator, produsele arderii ($CO + H_2$) îşi reduc temperatura la aproximativ 350°C, prin schimb de căldură cu gazele care intră în generator şi sunt introduse la baza reactorului. Acesta conţine catalizator de fier pulverizat, care este menţinut în stare de fluidizare turbulentă prin trecerea gazelor. Reacţia produce un amestec de hidrocarburi în care predomină fracţiunile de benzină cu cifră octanică ridicată şi motorină, cum şi o serie de combinaţii organice oxigenate, între care predomină alcoolii şi, în ordine descrescătoare, acizii, aldehidele şi cetonele cu un număr mic de atomi de carbon în moleculă. Produsele reacţiei trec, prin separatoare-ciclon, la instalaţia de fracţionare.

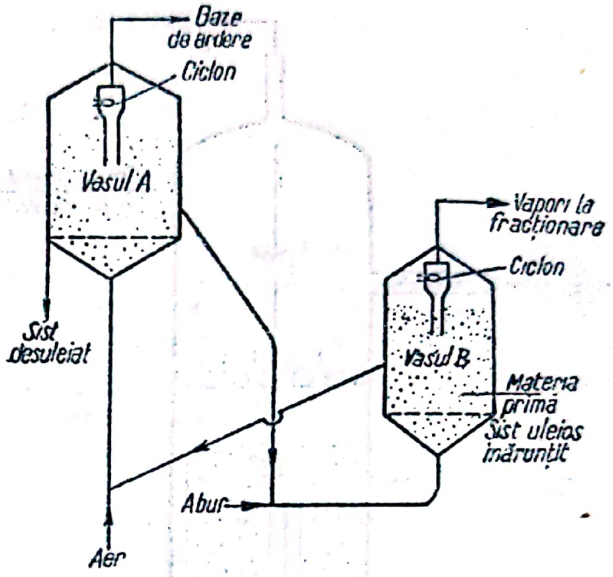


Fig. 3. Desulcierea şisturilor uleioase.

Reacţia este puternic exotermă; astfel, sinteza unui kilogram produs este asociată cu o desvoltare de căldură de aproape 3 500 kcal. Absorbţia acestei călduri se realizează în reactor prin producere de abur cu presiune înaltă în tuburile cu apă cufundate în masa catalizatorului. Turbulenţa din faza densă de catalizator fluidizat determină un transfer ridicat de căldură la tuburile cu apă şi asigură menţinerea unei temperaturi constante în reactor.

3. Tehnica fluidizării, aplicată la *extragerea produselor petroliere din şisturile uleioase*, a depăşit faza încercărilor pe scară semiindustrială. Una dintre schemele de lucru este reprezentată în fig. 3. In vasul *B* se produce desuleierea şistului, iar în vasul *A* se generează căldura necesară procesului. Şistul uleios mărunţit este introdus în vasul *B*, unde este menţinut în stare de fluidizare turbulentă, cu ajutorul aburului. Acesta, înainte de a intra la baza vasului *B*, primeşte, din vasul *A*, şistul desuleiat, fierbinte, pe care îl transportă sub forma unei suspensii disperse. La rândul său, şistul desuleiat din vasul *B* este transportat, cu ajutorul aerului, tot sub forma unei faze disperse, la baza vasului *A*.

Aerul menţine masa din vasul *A* în stare de fluidizare turbulentă şi arde reziduurile grele care nu au fost degajate în vasul *B*. Căldura desvoltată încălzeşte şistul, care în parte este trecut la vasul *B*, ca sursă de căldură, iar restul este extras ca deşeu.

4. *Gazeificarea cărbunelui la gaz de generator şi la gaz de apă, prin fluidizare*, prezintă avantaje deosebite faţă de practica obişnuită de lucru.

Oxidarea cărbunelui în aceste procedee trebue condusă astfel, încât temperatura să nu depăşească o anumită valoare, care ar avea ca efect topirea cenuşii şi blocarea aparatului. Prin fluidizarea cu aer a cărbunelui pulverizat, reacţia poate fi făcută să decurgă practic isoterm. Pentru a explica mecanismul procesului, să se presupună că se menţine cărbunele fluidizat la o greutate specifică de 160 kgf/m³, ceeace corespunde unui raport de aproximativ 130 kg cărbune la 1 kg aer rece. Acest raport ridicat are drept rezultat o încălzire rapidă a aerului la temperatura cărbunelui şi deci o creştere mai departe a raportului la circa 400 kg cărbune la 1 kg aer cald. Cum acesta nu

conține decât aproximativ 1/4 oxigen, rezultă un raport între reactanți de 1 600 kg/kg.

Dacă oxigenul arde cărbunele la bioxid de carbon, cantitatea de căldură desvoltată ar fi sub 2 kcal/kg pulbere. Această cantitate de căldură poate fi ușor dispersată (prin fluidizare) în masa cărbunelui fără să se producă ridicări locale de temperatură. Urcând prin stratul de cărbune, bioxidul de carbon format este progresiv redus la oxid de carbon, ceeace contribue la coborîrea temperaturii, din cauza caracterului endoterm al reacției. Prin fluidizare, reacția poate fi făcută practic isotermă și poate fi menținută la un nivel de temperatură suficient de scăzut pentru a evita topirea cenușii care ar duce la blocarea progresivă a întregei mase.

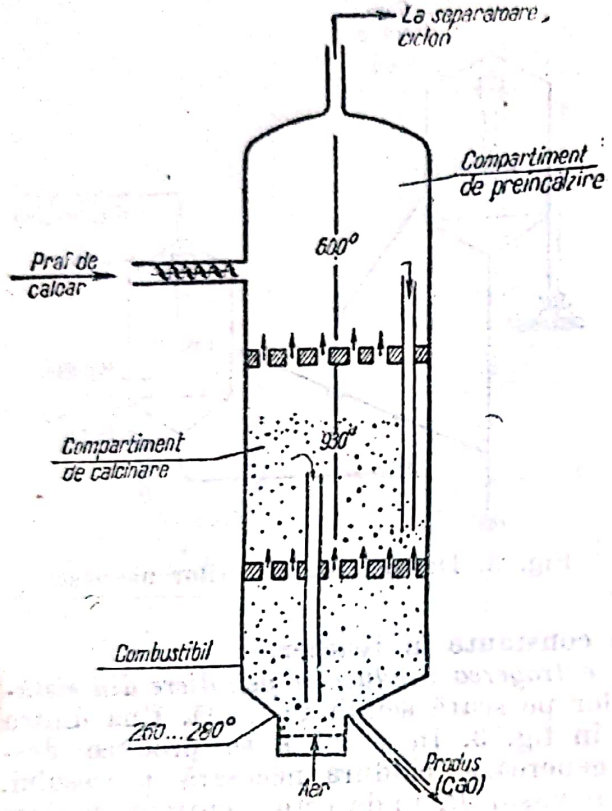


Fig. 4. Cuptor de var.

Reacția de producere a gazului de apă poate fi condusă în mod analog. Pentru a furniza căldura necesară procesului se poate introduce, în masa de cărbune pulverizat, odată cu vaporii de apă, și o cantitate anumită de oxigen. Căldura de ardere a cărbunelui cu acest oxigen furnizează căldura necesară formării oxidului de carbon și hidrogenului și reducerii bioxidului de carbon la oxid de carbon.

5. *Arderea calcarului* Fig. 4 reprezintă un cuptor de ardere a pietrei de var.

Cuptoarele industriale cu o capacitate de 100 t/zi constau din trei compartimente de preîncălzire și dintr'unul sau din două compartimente de calcinare suprapuse. Cuptorul este căptușit cu cărămidă refractară, urmată de material izolant și tablă la exterior.

Calcarul este introdus, după mărunțire, printr'un transportor elicoidal în primul compartiment de preîncălzire. Aerul necesar arderii combustibilului este introdus în compartimentul inferior, în masa care părăsește cuptorul. Materialul, menținut în stare de fluidizare turbulentă cu ajutorul gazelor de ardere, curge prin deversoare, din compartiment în compartiment, prin acțiunea coloanei hidrostatice proprii din deversoare. Se stabilește astfel curgerea în contracurent a gazelor de ardere ascendente și a materialului fluidizat descendent.

Deși combustibilul lichid se introduce fără pulverizare, produsul final este alb, fără impurificări cu cărbune. Consumul de combustibil lichid este de aproximativ 150 kg/t var.

6. Intre aplicațiile fluidizării la reacții catalitice se menționează *oxidarea naftalinei la anhidridă ortoftalică*, iar între aplicațiile ei la operații necatalitice, se menționează *prăjirea arsenopiritelor* și a *sulfurilor de zinc, de cupru, de fier.*

Aplicațiile de mai sus sunt suficiente ca să ilustreze importanța și posibilitățile tehnicei fluidizării pentru reacțiile catalitice în sisteme eterogene și pentru o serie de operații necatalitice, între fazele fluid-solid. In viitorul apropiat este de așteptat o extindere a aplicațiilor fluidizării în industria chimică și o cunoaștere cantitativă mai complectă a fenomenului.

XXVIII. ADSORBȚIA

GENERALITĂȚI

Adsorbția este fenomenul prin care un material solid sau lichid — *adsorbantul* — reține pe suprafața sa substanțe solide, lichide sau gazoase din mediul lichid sau gazos înconjurător.

In tehnologia chimică, adsorbția este folosită ca operație de separare și de recuperare: materialul adsorbant reține unul sau mai mulți constituenți dintr'un amestec omogen sau eterogen. Prin *desorbție*, substanțele adsorbite (gaze sau vapori) pot fi puse în libertate (recuperate). După desorbția substanțelor adsorbite, adsorbantul poate fi folosit din nou. Când substanțele adsorbite (lichide greu volatile sau solide) nu pot fi îndepărtate prin desorbție, adsorbantul este regenerat prin calcinare sau alte operații.

CONSIDERAȚII TEORETICE

Desvoltarea unei teorii a adsorbției întâmpină mari greutăți. Adsorbția fiind un fenomen de suprafață, parametrul principal este suprafața activă a adsorbantului. Adsorbanții sunt aproape totdeauna materiale foarte poroase, cu pori și canale de diferite diametre și adâncimi, a căror suprafață este greu de determinat. Mai mult, suprafața activă de adsorbție variază cu volumul molecular al substanței adsorbite.

Unele concluzii au putut fi deduse experimentând cu suprafețe definite: picături de mercur, suprafețe plane de apă. Aceste experiențe au arătat că:

— stratul de substanță adsorbită este monomolecular;

— moleculele adsorbite au tendință să se răspândească pe suprafața adsorbantului după cum moleculele unui gaz se răspândesc în volumul recipientului care îl conține; din această constatare s'a definit o mărime — presiunea bidimensională — cu dimensiunile forță/lungime (dimensiunile tensiunii superficiale) analoagă cu presiunea (tridimensională) a gazelor, cu dimensiunile forță/suprafață,

— este valabilă ecuația

$$\pi (\Omega - \beta) = nRT \qquad (1)$$

analoagă ecuației van der Waals pentru starea gazelor, în care:

π este presiunea bidimensională definită mai sus, egală cu micșorarea tensiunii superficiale a adsorbantului lichid datorită substanței adsorbite;

Ω — suprafața adsorbantului;

β — suprafața moleculelor adsorbite (mărime analoagă cu volumul molecular b din ecuația van der Waals);
n — numărul de moli de substanță adsorbită;
R — constanta gazelor;
T — temperatura absolută;
— între cantitatea de substanță adsorbită și concentrația ei în mediul înconjurător, există relația dedusă teoretic și verificată în câteva cazuri:

$$a = \frac{c}{k + 2\beta c} \tag{2}$$

în care:
a este cantitatea în moli de substanță adsorbită pe unitatea de suprafață a adsorbantului;
c — concentrația substanței adsorbită în mediul înconjurător, la echilibru;
k — o constantă.

O relație empirică între cantitatea adsorbită și concentrație este ecuația numită *isoterma de adsorbție*:

$$x = \alpha c^{1/n} \quad \text{sau} \quad x = \alpha p^{1/n} \tag{3}$$

unde:
x este cantitatea adsorbită de un gram de material adsorbant;
p — presiunea parțială în amestecul gazos a gazului adsorbit;
α și n — constante caracteristice sistemului.

Curba reprezentativă a acestor ecuații este o parabolă de ordinul n (fig. 10).

Prin aplicarea logaritmilor, ecuațiile (3) devin:

$$\log x = \log \alpha + \frac{1}{n} \log c,$$

$$\log x = \log \alpha + \frac{1}{n} \log p, \tag{4}$$

care sunt reprezentate prin drepte în diagrame logaritmice (v. fig. 1, 2, 3).

O altă relație care ține seamă de faptul că după reținerea unei anumite cantități de substanță capacitatea de adsorbție a adsorbantului se epuizează, este

$$x e^{\frac{A(s-x)}{s}} = k c s, \tag{5}$$

unde:
e este baza logaritmilor naturali;
s — cantitatea de substanță reținută de adsorbant la epuizare;
A și k — constante caracteristice sistemului.

Considerațiile prin care se caută să se explice fenomenul de adsorbție sunt fizice și chimice; teoriile care au o acceptare mai largă sunt:

— teoria fizică a potențialului sau a stratului condensat, după care, între moleculele adsorbantului și moleculele substanței adsorbite se stabilește o interacțiune condiționată de forțe de coeziune van der Waals; aceste forțe nu sunt repartizate uniform pe suprafața adsorbantului ci sunt concentrate în puncte sau în regiuni active (câmpuri de adsorbție); moleculele sunt atrase către aceste câmpuri cu forțe proporționale cu potențialul de adsorbție; după această teorie, moleculele se pot așeza în mai multe straturi;

— teoria chimică, după care legătura între moleculele adsorbantului și moleculele substanței adsorbite este de natura valențelor chimice (valențe secundare sau valențe parțiale); ca urmare, substanța adsorbită se așează în strat monomolecular pe suprafața adsorbantului.

Asemănarea legăturilor între adsorbant și substanța adsorbită cu valențele chimice este limitată; multe cazuri de adsorbție, ca de exemplu adsorbția gazelor rare (heliu, argon) pe cărbune, presupun forțe de legătură care nu pot fi explicate prin afinități chimice obișnuite.

Pentru aplicațiile adsorbției în tehnologia chimică, importanță mai mare decât teoriile cu caracter general o are comportarea specifică a componenților sistemului (cantitatea necesară de adsorbant, condițiile optime de adsorbție, posibilitățile și condițiile optime de desorbție și de regenerare a adsorbantului, pierderea de presiune a fluidului la trecerea prin stratul de adsorbant).

Adsorbția pe suprafețele solide este selectivă, în sensul că un anumit material adsorbant reține preferențial componenții unui amestec; de exemplu gelul de silice adsoarbe vaporii de apă dintr'un amestec gazos, pe când cărbunele activ nu este un adsorbant eficace pentru vaporii de apă.

Capacitatea de adsorbție a unui adsorbant pentru substanțe organice din aceeași serie omoloagă crește cu greutatea moleculară a substanței adsorbite; de exemplu din soluții 0,4 molare de acid formic, acetic, propionic și butiric, un gram de cărbune activ adsoarbe respectiv 0,0016, 0,0018, 0,0024 și 0,0036 moli de substanță.

O substanță mai bine adsorbită de un adsorbant oarecare elimină o substanță adsorbită anterior, pentru care adsorbantul are capacitate mai mică de adsorbție. Astfel, la separarea gazolinei din gazele de sondă, se trece amestecul gazos conținând metan, etan, propan, ... printr'un strat de cărbune activ; la început, cărbunele activ adsoarbe până la saturație metanul care este în concentrație mai mare; în acest timp, straturile inferioare ale cărbunelui se saturează treptat cu etan eliminând metanul adsorbit anterior; la rândul lui, propanul elimină etanul, ș.a.m.d., încât, deși chiar dela începutul operației cărbunele este mereu saturat cu diferiți componenți ai amestecului, totuși, în mod treptat, compușii mai grei elimină pe cei mai ușori pentruca la sfârșitul operației de adsorbție, cărbunele să rămână saturat numai cu gazolină.

Viteza de adsorbție este dată de ecuația:

$$\frac{dx}{d\tau} = k\,(c - y) \qquad (6)$$

unde:

x este cantitatea de substanță reținută de adsorbant, în kg/m³;
τ — timpul dela începutul adsorbției, în s;
k — coeficient caracteristic sistemului, coeficient cinetic, în s^{-1};
c — concentrația substanței în amestecul gazos, în kg/m³;
y — concentrația substanței în amestecul gazos, în echilibru cu cantitatea de substanță adsorbită de unitatea de volum a adsorbantului, în kg/m³.

Coeficientul cinetic k poate fi determinat din ecuația:

$$k = 1{,}6\,\frac{D w^{0{,}54}}{\gamma^{0{,}54}\, d^{1{,}46}} \qquad (7)$$

unde:

D este coeficientul de difuziune, în m²/s;
w — viteza amestecului gazos, în m/s;
ν — viscozitatea cinematică, în m²/s;
d — diametrul particulei de adsorbant, în m.

Scanned with OKEN Scanner

Activitatea statică a adsorbantului este cantitatea de substanţă adsorbită de unitatea de greutate sau de volum a adsorbantului în momentul saturaţiei de echilibru la o anumită concentraţie a substanţei de adsorbit în amestecul gazos şi la o anumită temperatură.

Activitatea dinamică a adsorbantului este cantitatea de substanţă adsorbită de unitatea de greutate sau de volum a adsorbantului din amestecul care curge continuu prin stratul de adsorbant, până în momentul când în gazul ieşit apar urme de substanţă neadsorbită (punctul critic).

Activitatea dinamică este totdeauna mai mică decât activitatea statică.

In adsorberele industriale cu cărbune activ, activitatea dinamică reprezintă 85—95% din activitatea statică, iar în adsorberele cu gel de silice 60—70%.

APLICAŢII TEHNICE

Aplicaţiile tehnice ale adsorbţiei rezultă din trei caracteristici principale care deosebesc adsorbţia de alte procedee chimice, fizice sau mecanice de separare (precipitare, volatilizare, coagulare, sedimentare, filtrare, centrifugare, presare, extracţie, absorbţie, cristalizare, uscare, evaporare, distilare, rectificare):

1. Posibilitatea de reţinere din amestecuri eterogene a particulelor extrem de mici (de exemplu coloide) care nu pot fi separate prin alte procedee (decantare, filtrare, centrifugare) sau care ar colmata prea repede suprafeţele filtrante.

2. Posibilitatea de reţinere din amestecuri omogene (soluţii) a unor componenţi care se găsesc în concentraţii prea mici (de exemplu impurităţi care produc miros, gust sau coloraţii) ca să poată fi separate prin distilare, rectificare, etc., sau a căror îndepărtare prin disolvări şi recristalizări repetate s'ar face cu randamente prea scăzute.

3. Selectivitatea adsorbanţilor faţă de unii componenţi ai amestecului.

Adsorbţia se aplică industrial în două variante:

a) trecerea amestecului lichid sau gazos, care conţine componentul de adsorbit, printr'un filtru cu strat gros de adsorbant granular;

b) agitarea amestecului lichid care conţine componentul de adsorbit cu pulbere de adsorbant, urmată de sedimentare şi filtrare pentru separarea adsorbantului.

Adsorbanţii mai răspândiţi şi aplicaţiile lor mai importante

1. *Argilele, pământurile decolorante*: rafinarea produselor petroliere; rafinarea uleiurilor (vegetale şi animale), a grăsimilor şi cerurilor.

2. *Bauxita*: tratarea produselor petroliere.

3. *Cărbunele de oase*: rafinarea zahărului.

4. *Cărbunii activi vegetali*: rafinarea zahărului; rafinarea uleiurilor (vegetale şi animale), a grăsimilor şi cerurilor; decolorarea substanţelo purificarea apelor; purificarea solvenţilor dela spălătoriile chimice; re perarea solvenţilor; separarea gazolinei din gazele de sondă; separarea b

zenului din gazele de cocserie; desodorizarea gazelor; purificarea gazelor, de exemplu purificarea bioxidului de carbon; măști contra gazelor; recuperarea metalelor; scopuri medicinale.

5. *Alumina*: uscarea gazelor și lichidelor.

6. *Gelul de silice*: uscarea și purificarea gazelor; condiționarea aerului; rafinarea produselor petroliere (eliminarea gumelor); măști contra gazelor; catalizatori.

7. *Magnezia*: rafinarea gazolinei; tratarea solvenților dela spălătoriile chimice.

8. *Substanțe schimbătoare de ioni*: — purificarea apelor; procese chimice.

Argilele și pământurile decolorante. In această categorie de adsorbanți intră: *a*) produse naturale cu proprietăți adsorbtive ca: unele argile, bentonite, pământ Fuller, formate din silicați de aluminiu cu diferite grade de hidratare, și *b*) produse naturale activate prin tratare la cald cu acizi minerali (acid clorhidric sau acid sulfuric). Produsele activate au capacitate de adsorbție de trei până la cinci ori mai mare decât cele mai bune produse naturale.

Pământurile decolorante servesc pentru decolorarea, clarificarea și neutralizarea produselor petroliere, a uleiurilor și grăsimilor.

Proprietățile și efectele adsorbtive sunt independente de compoziția chimică a adsorbanților: pământuri cu analiză chimică apropiată pot fi active sau inactive și, invers, pământuri cu compoziție chimică diferită pot avea efecte de adsorbție comparabile.

Efectul de adsorbție variază atât cu adsorbantul cât și cu materialul tratat: același pământ decolorant poate avea efecte foarte bune cu produse petroliere de o anumită proveniență și efecte slabe cu produse petroliere de altă proveniență, fără să se poată prevedea într'un caz nou rezultatul operației de adsorbție.

In figurile 1, 2 și 3 sunt date diagramele de echilibru obținute cu diferiți adsorbanți asupra unor produse petroliere.

Un raport mare SiO_2/Al_2O_3 în compoziția pământului decolorant pare a fi caracteristic pentru pământurile decolorante cu capacitate decolorantă mare.

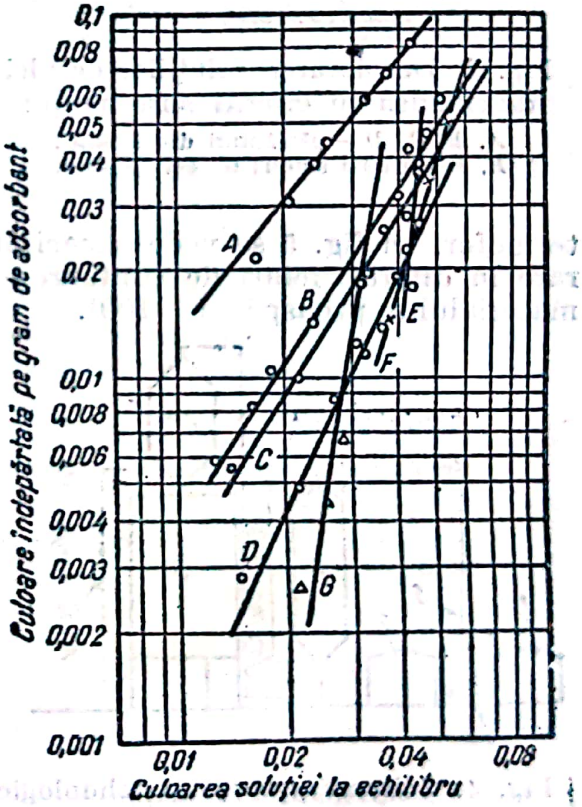


Fig. 1 Decolorarea lampantului cu diferiți adsorbanți:

A, B, C, D – pământuri decolorante; *E, F* – cărbuni activi; *G* – gel de silice.

Tratarea produselor petroliere (cele viscoase după diluare cu un solvent) se face prin filtrare în circuit descendent sau ascendent prin filtre cu pământ decolorant (mărime 0,25—1,20 mm). Când stratul filtrant este epuizat, adsorbantul este suflat cu abur și apoi trecut la regenerare (fig. 4).

Cele mai multe pământuri decolorante pot fi regenerate de mai multe ori. Regenerarea se face prin ardere în curent de aer la 550 — 750°C în cuptoare cu ardere în suspensie, cuptoare rotative, cuptoare cu vetre sau cuptoare

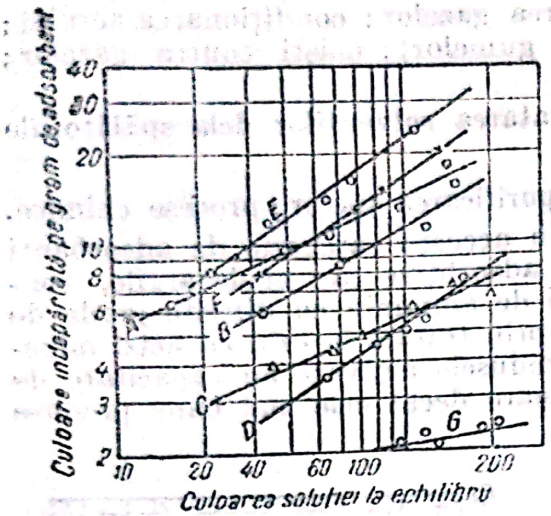


Fig. 2. Decolorarea soluţiilor de ulei de cilindru cu diferiţi adsorbanţi :

A, B, C, D — pământuri decolorante; *E, F* — cărbuni activi; *G* — gel de silice.

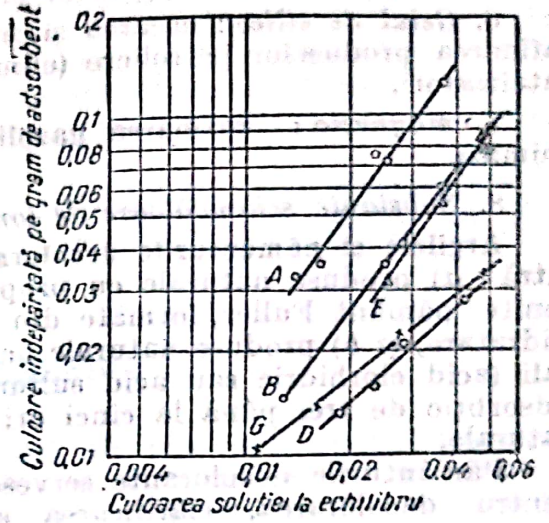


Fig. 3. Decolorarea parafinei cu diferiţi adsorbanţi :

A, B, D — pământuri decolorante; *E* — cărbune activ; *G* — gel de silice.

termofor. In fig. 5 se vede eficacitatea unui pământ decolorant după regenerare în diferite feluri de cuptoare; eficacitatea este raportată la eficacitatea materialului proaspăt (= 100).

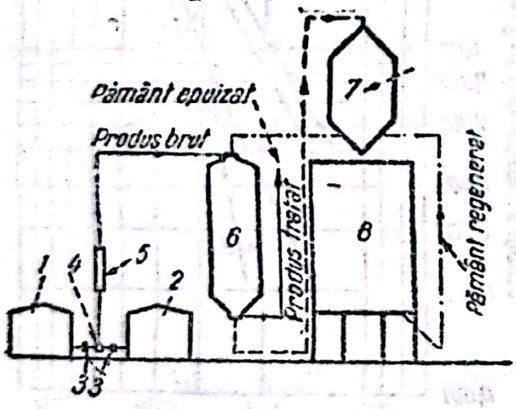


Fig. 4. Schema procesului tehnologic pentru tratarea produselor petroliere cu pământ decolorant :

1 — rezervor cu produs petrolier greu; *2* — rezervor cu benzină pentru diluare; *3* — măsurătoare de debit; *4* — pompă; *5* — încălzitor; *6* — filtru cu pământ decolorant; *7* — siloz de pământ decolorant epuizat; *8* — cuptor pentru regenerarea pământului decolorant.

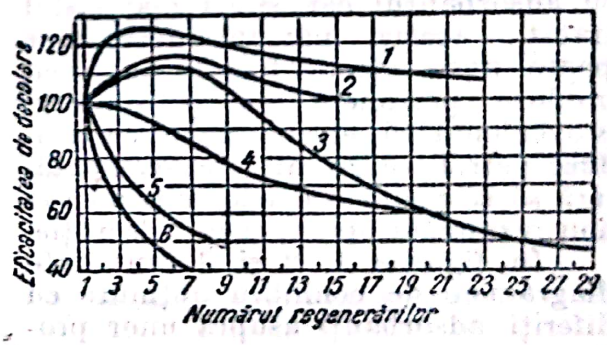


Fig. 5. Eficienţa de decolorare a unui pământ decolorant în funcţie de numărul regenerărilor în diferite cuptoare :

1 — încercare de laborator; *2* — idem; *3* — cuptor cu vetre; *4* — idem; *5* — cuptor rotativ; *6* — ardere în suspensie.

Bauxita. Bauxita activată are proprietăţi adsorbtive comparabile cu cele ale pământurilor decolorante. In unele aplicaţii (de exemplu la tratarea

cerurilor) bauxita este de câteva ori mai eficace și mai selectivă decât pământurile decolorante; în alte cazuri, eficacitatea bauxitei este mai slabă.

Următorii parametri ai bauxitei sunt folositori în aplicațiile de adsorbție:

Densitatea aparentă,	1,6 kg/dm³,
Porozitatea medie,	51 %
Căldura specifică,	0,24 kcal/kg·grd,
Debitul gazelor pentru uscare,	1,5—3 m³/kg·h,
Viteza gazelor,	0,12—0,5 m/s,
Adsorbția apei până la punctul critic,	12—14% (greut),
Adsorbția apei la saturație,	20—25 % (greut),
Temperatura de reactivare,	160—320°C,

Cărbunele de oase. Cărbunele de oase se obține prin carbonizarea oaselor la 400 — 500°C (după curățire și extracție cu benzină a resturilor de grăsimi și uleiuri). Pentru adsorbția în filtre, dimensiunea recomandată este de 0,75— — 1,20 mm.

Cărbunele de oase are o structură formată dintr'un schelet celular mineral (fosfat și carbonat de calciu) acoperit în toate părțile cu cărbune foarte fin divizat și foarte activ.

Regenerarea cărbunelui de oase epuizat se face prin tratare cu acid clorhidric, hidroxid de sodiu și ardere cu aer la 400°C. Cu unele sorturi de cărbuni sunt posibile până la 200 de regenerări.

Intrebuințarea principală a cărbunelui de oase este la decolorarea și rafinarea siropului de zahăr.

Cărbuni activi. Cărbunii activi sunt produse de distilare pirogenată a substanțelor vegetale.

Moduri de preparare:

a) Amestecarea substanțelor vegetale (praf de lemn, melasă, etc.) cu materiale anorganice poroase (pământ de infuzorii, piatră ponce, săruri insolubile), cu sau fără adaus de liant, urmată de arderea menajată a amestecului.

b) Arderea menajată a materialelor vegetale cu conținut mare de cenușă (de exemplu pleavă de orez).

c) Formarea cărbunelui ca la punctul *a*, urmată de îndepărtarea prin mijloace chimice sau prin disolvare a suportului anorganic.

d) Arderea materialelor vegetale în retorte, urmată de activarea produsului cu aer, vapori de apă, oxid sau bioxid de carbon, clor, etc.

După întrebuințările lor, cărbunii activi se împart în patru clase:

— cărbuni decoloranți,
— cărbuni adsorbanți de gaz,
— cărbuni adsorbanți de metale,
— cărbuni medicinali.

Și la cărbunii activi, compoziția chimică a adsorbantului nu indică acțiunea lui specifică sau eficacitatea.

O metodă polarografică pentru determinarea activității adsorbante a cărbunelui cu ajutorul albastrului de metilen a fost desvoltată de Iofa și Florianovici.

Procentul de impurități (gust, miros, culoare) eliminate prin adsorbție de către cărbunii decoloranți dintr'o soluție, depinde de temperatură, timpul de contact, concentrația și natura impurităților, raportul între cantitatea de soluție și de cărbune, de *pH*-ul soluției și de proprietățile electrice ale impurităților și ale adsorbantului. La aceeași temperatură și același timp de contact, procentul de impurități eliminate variază logaritmic cu cantitatea de cărbune utilizată.

Scanned with OKEN Scanner

Efectul de decolorare este influenţat în mare măsură de diferenţa între sarcinile electrice ale componenţilor sistemului. Influenţa *pH*-ului soluţiei asupra adsorbţiei este arătată în fig. 6; substanţele neelectrolitice nu sunt influenţate de aciditatea sau alcalinitatea soluţiei; substanţele electropozitive sunt adsorbite mai bine din soluţii alcaline, iar cele electronegative din soluţii acide; substanţele amfotere (coloizi, proteine) sunt adsorbite mai bine în vecinătatea (spre partea acidă) a punctului isoelectric.

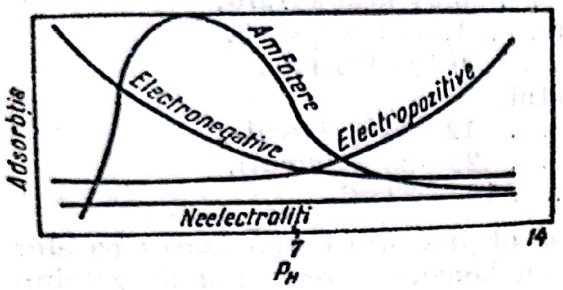


Fig. 6. Influenţa *pH*-ului soluţiei asupra adsorbţiei substanţelor cu diferite proprietăţi electrice de către cărbunii activi.

In unele aplicaţii, cărbunii decoloranţi sunt de 30—40 ori mai eficace decât cărbunii de oase.

Pentru decolorarea zahărului, cărbunele activ se amestecă în siropul de decolorat (se adaugă 1,3—2,5% faţă de cantitatea de zahăr) şi apoi amestecul este filtrat, sau se trece siropul brut printr'un filtru cu un strat gros de cărbune activ.

O altă aplicaţie răspândită a cărbunelui activ este la epurarea apei potabile pentru îndepărtarea mirosului, gustului şi culorii, înainte sau — mai des — după tratarea cu clor a apei. In procedeele de clorizare intensă, când în apa tratată mai rămâne un exces mare de clor, reţinerea totală a clorului se face prin adsorbţie cu cărbune activ (prin amestecare sau prin filtrare). Se foloseşte între 0,1 şi 1,8 grame de cărbune activ la metrul cub de apă tratată (excepţional până la 13 g/m³).

Adsorbţia gazelor pe cărbune activ variază direct cu presiunea şi invers cu temperatura. Vaporii sunt adsorbiţi în sens invers cu volumul lor molecular.

In timpul adsorbţiei gazelor se eliberează căldură. Pentru scopuri tehnice, căldura eliberată se consideră egală cu cea necesară pentru vaporizarea unei cantităţi egale de substanţă adsorbită. Cantitatea de substanţă adsorbită este aproape independentă de concentraţia ei în amestecul gazos iniţial. Cărbunii activi nu adsorb selectiv vaporii de apă. La reactivare (suflare cu vapori) se folosesc aproximativ 3 kg vapori de apă pentru 1 kg substanţă adsorbită.

Următorii parametri ai cărbunelui activ sunt folositori în aplicaţiile pentru adsorbţia gazelor:

Densitatea aparentă, ... 0,7—0,9 kg/dm³,
Porozitatea medie, ... 50 —55%
Căldura specifică, ... 0,2 kcal/kg·grd
Adsorbţia CCl_4 din aer la 25°C, 104 —116%
Căldura de umezire cu benzen, . 20 —26 kcal/kg,
Viteza gazului, ... 0,1—0,6 m/s,
Temperatura de adsorbţie (în strat), 7—50°C
Temperatura de reactivare, . . 104—116°C,

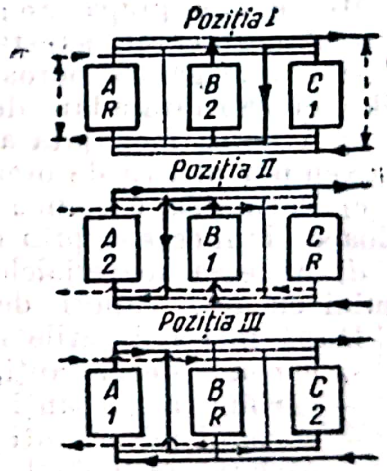


Fig. 7. Schema de principiu a instalaţiei cu trei adsorbere:

A, *B*, *C* — adsoarbere; *1*, *2* — adsorbere în producţie; *R* — adsorber în regenerare; linii subţiri—conducte închise; linii groase—circuitul gazelor; linii punctate—circuitul vaporilor de apă.

In fig. 7 este arătată schema de principiu a unei instalaţii pentru separarea gazolinei din gazele de sondă sau pentru separarea benzenului din gazele de cocserie. Instalaţia are trei aparate de adsorbţie cu cărbune activ. Gazul

brut trece în serie prin două adsorbere (al doilea — care conține cărbune proaspăt regenerat — servește pentru oprirea urmelor de gazolină sau benzen

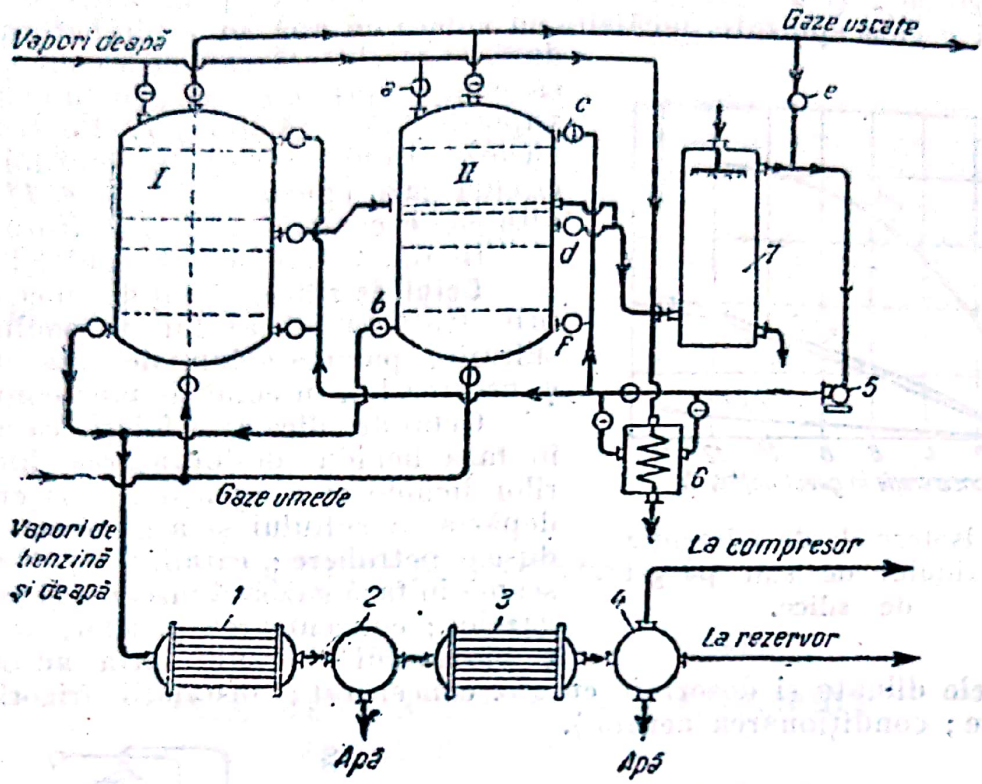


Fig. 8. Instalație de adsorbție cu cărbune activ:
I, II — adsorbere; *1, 3* — condensatoare; *2, 4* — separatoare; *5* — ventilator; *6* — încălzitor; *7* — condensator; *a, b, c, d, f* — ventile.

și pentru folosirea întregii capacități de adsorbție a cărbunelui din primul adsorber). Al treilea adsorber este în regenerare (suflare cu abur). Conducte și ventile permit trecerea gazelor și a aburului și schimbarea ordinei adsorberelor în circuitul gazelor.

Un ciclu complect cuprinde operațiile: adsorbția—suflarea cu vapori de apă—uscarea cărbunelui cu gaze epuizate calde — răcirea cărbunelui cu gaze epuizate reci.

Se folosește cărbunele activ în grăunți de 1—3 mm.

Capacitatea de reținere pentru gazolină 10—20% (greut).

Fig. 8 reprezintă o instalație de adsorbție cu două adsorbere: într'unul din adsorbere se face adsorbția, iar în celălalt desorbția (regenerarea), uscarea și răcirea cărbunelui. Adsorberele lucrează alternativ în cele două faze. Gazul brut străbate în sens ascendent stratul de cărbune activ din primul adsorber; în același timp în adsorberul al doilea se introduc, prin *a*, vapori de apă care pun în libertate gazolina sau benzenul adsorbit în fază

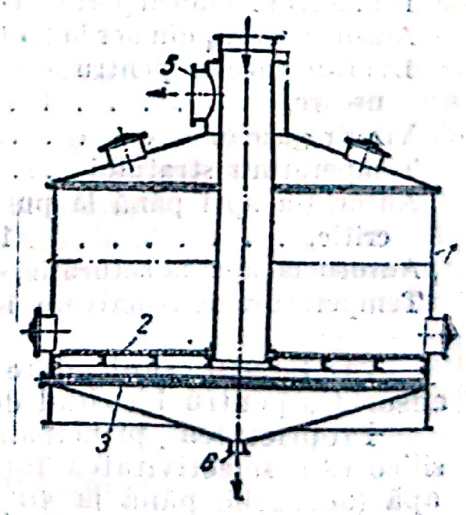


Fig. 9. Adsorber pentru cărbune activ:
1 — manta; *2* — grătar; *3* — conducta pentru repartizarea aburului; *4* — intrarea amestecului de gaze; *5* — ieșirea gazelor neadsorbite; *6* — racord de scurgere.

anterioară. Gazolina sau benzenul şi vaporii de apă sunt condensaţi în condensatoarele *1* şi *3*, iar componenţii condensatului sunt separaţi în separatoarele *2* şi *4*. Pentru uscarea stratului de cărbune activ se introduc prin *c* şi *g* gaze epuizate, încălzite cu vapori de apă în schimbătorul de căldură *6*; gazele încărcate cu vapori de apă din cărbune ies prin *d* şi trec pentru condensarea vaporilor prin răcitorul *7*. Pentru răcirea adsorbantului se închide ventilul *e* şi se circulă gaze epuizate prin *5*, *6*, *II*, *7*; umiditatea se condenseză în răcitorul *7*.

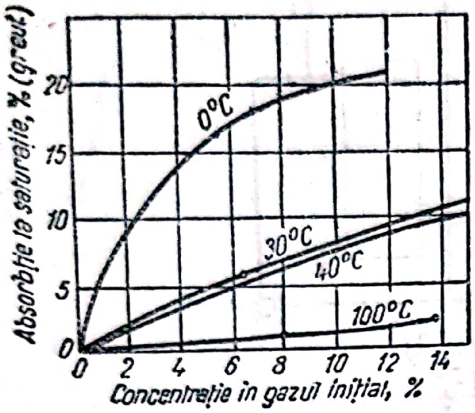


Fig. 10. Isotermele de adsorbţie ale bioxidului de sulf pe gel de silice.

In fig. 9 este schiţa unui adsorber.

Gelul de silice. Gelul de silice se obţine prin tratarea silicatului de sodiu cu acid sulfuric, spălarea gelului de sulfatul de sodiu şi uscarea lui, în condiţii bine controlate.

Gelul de silice este folosit ca adsorbant în fază lichidă (deshidratarea hidrocarburilor lichide şi a agenţilor refrigerenţi; îndepărtarea sulfului şi a gumelor din produsele petroliere; catalizator) dar mai cu seamă în fază gazoasă (uscarea şi purificarea gazelor; concentrarea gazelor, de exemplu a bioxidului de sulf, prin adsorbţia lui din gazele diluate şi desorbţie cu gaz concentrat; instalaţii frigorifere prin adsorbţie; condiţionarea aerului).

Parametrii gelului de silice:

Densitatea aparentă, . .	0,7 kg/dm³
Porozitatea medie, . . .	50—60 %
Căldura specifică, ...	0,22 kcal/kg·grd
Suprafaţa specifică, . .	$6 \cdot 10^6$ cm²/g
Diametrul mediu al porilor	$4 \cdot 10^{-7}$ cm
Adsorbţia CCl_4 din aer la 25°C,	15—35 %
Debitul gazelor pentru uscare, ...	1,5—4,5m³/kg.h
Viteza gazelor	0,12—0,5 m/s
Temperatura stratului . .	4—32°C
Adsorbţia apei până la punctul critic, ...	10—20 %
Adsorbţia apei la saturaţie, 40 % (greut.)	
Temperatura de reactivare	150—180°C

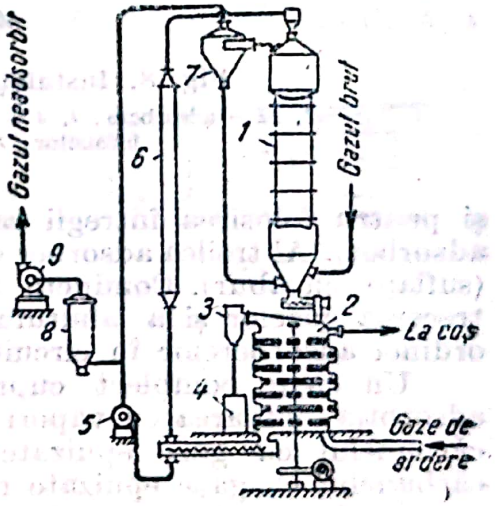


Fig. 11. Instalaţie de adsorbţie cu mers continuu, cu gel de silice:

1—adsorber; *2*—desorber; *3*—condensator; *5*—rezervor; *5*—ventilator; *6*—răcitor; *7*—ciclon; *8*—cameră de desprăfuire; *9*—ventilator.

In fig. 10 sunt date isotermele de adsorbţie pentru bioxidul de sulf.

Proprietatea principală a gelului de silice este selectivitatea faţă de vaporii de apă (adsoarbe până la 40% din greutatea proprie).

O instalaţie de adsorbţie cu gel de silice trebue să realizeze următoarele faze ale procesului: adsorbţia — reactivarea prin încălzire — răcirea cu aer rece.

In fig. 11 este schema unei instalaţii de adsorbţie cu funcţionare continuă: în adsorberul *1*, gazul brut circulă de jos în sus în contracurent cu pulberea de adsorbant; după adsorbţie gazele epuizate în componentul reţinut de gelul

de silice trec prin ciclonul *7* şi prin camera de desprăfuire *8* în care se elimină praful antrenat; o parte din gazele epuizate sunt folosite pentru transportul pneumatic al pulberii de adsorbant care a fost regenerat cu aer cald sau cu gaze de ardere în desorberul cu talere *2*; înainte de readucerea ei în adsorber, pulberea este răcită în răcitorul *6*.

Magnezia. Magnezia activată este folosită ca adsorbant pentru tratarea benzinelor în vederea îndepărtării mercaptanilor şi pentru regenerarea solvenţilor dela spălătoriile chimice (îndepărtarea acizilor, coloraţiilor, etc.). Alte aplicaţii sunt semnalate, de exemplu adsorbţia unor vitamine.

Regerarea după adsorbţia substanţelor organice se face prin tratarea cu un solvent polar (solvent pur cu 5% substanţă polară, de exemplu metanol, etanol, eter etilic), urmată de uscarea cu aer la 100°C.

XXIX. FRIGOTEHNICA

CICLURI FRIGORIFERE

BAZELE FIZICE ALE RĂCIRII ŞI PRINCIPIILE PRODUCERII FRIGULUI

Frigul nu există ca noţiune fizică. A răci un corp înseamnă a scoate, a absorbi căldura din acest corp. Rolul unei instalaţii frigorifere constă în: 1) răcirea unui mediu sub temperatura ambiantă, într'un anumit timp, şi 2) menţinerea acestei temperaturi joase. Prima condiţie poate fi satisfăcută prin răcire cu ajutorul agenţilor frigorigeni, fără utilizarea maşinii frigorifere; de exemplu: prin detentă, cu ghiaţă, cu ghiaţă uscată. A doua condiţie, însă, nu poate fi satisfăcută în mod raţional decât cu maşina frigoriferă.

Răcirea se face cu ajutorul unor substanţe numite agenţi frigorigeni: amoniac, bioxid de sulf, bioxid de carbon, freon (diclor-difluor-metan) clorură de metil, etc. Temperatura acestor substanţe scade, prin evaporarea lor, sub temperatura mediului care urmează să fie răcit, iar căldura trece dela sine din acest mediu la agent; în consecinţă, mediul se răceşte.

La evaporarea unui lichid, absorbţia de căldură fiind mare, se foloseşte deobicei acest fenomen fizic la producerea industrială a frigului. Temperatura de fierbere depinde de presiunea sub care se găseşte agentul frigorigen lichid. Deaceea, temperatura de evaporare dorită poate fi obţinută prin menţinerea agentului frigorigen la o presiune egală cu tensiunea de vapori pe care o are la acea temperatură.

1. Metode pentru producerea frigului

α) După *principiul evaporării* lucrează maşinile frigorifere cu vapori reci: α) maşina de comprimare, β) maşina de absorbţie, γ) maşina cu vapori de apă; cea mai utilizată este maşina de comprimare.

β) După *principiul detentei cu producere de lucru mecanic* lucrează maşina frigoriferă cu aer rece (aceasta este puţin folosită, din cauza randamentului mic).

γ) Răcirea *prin schimbarea temperaturii la destinderea vaporilor saturanţi*

sau supraîncălziți (efectul Joule-Thomson) se aplică în domeniul temperaturilor foarte joase, pentru lichefierea și separarea gazelor.

Cu metodele α și γ se satisfac cerințele de frig uzuale în industrie. Se mai folosesc:

δ) *Răcirea cu ghiață* (*de apă*). Punctul de topire fiind 0°C, temperatura practic atinsă va fi, în cel mai bun caz, de 3 — 4°C; căldura de topire a gheței este de 80 kcal/kg.

ε) *Răcirea cu amestecuri frigorigene.* Prin amestecarea de săruri cu apă sau cu ghiață pisată se absoarbe căldura (în cazul în care căldura de disolvare a sării este negativă), iar temperatura soluției scade. Scăderea de temperatură este funcție de proporția dintre ghiață și sare. Limita inferioară a temperaturii este dată prin punctul eutectic la care soluția congelează.

1 kg NaCl la 2 kg ghiață pisată dă — 20°C;
1 kg NaCl la 1 kg ghiață pisată dă —21,3°C;
1 kg $CaCl_2$ cristalizată la 1,32 kg ghiață pisată dă —40°C.

Valori criohidratice pentru unele soluții de săruri

Sarea	Sarea în soluție % greutate	Punctul de congelare °C	Căldura de topire kcal/kg
NH_4Cl	18,7	—15,8	73,8
NH_4NO_3	41,2	—17,4	68,4
NaCl	22,4	—21,2	56,4
$CaCl_2$	29,9	—55	50,8

La răcirea cu ghiață sau cu amestecuri frigorigene, ghiața și sarea se consumă (proces de consum), spre deosebire de cazul când frigul este produs cu ajutorul mașinii frigorifere, unde agentul nu se consumă (el circulă prin instalație).

ζ) *Răcirea cu ghiață eutectică.* O soluție congelată la punctul ei eutectic (criohidratic) dă ghiață eutectică. Topindu-se, ea absoarbe căldura pe care a degajat-o la temperatura la care a fost congelată. Soluția se solidifică în forme de tablă și este întrebuințată la transporturile frigorifere.

η) *Răcirea cu ghiață carbonică* (ghiața carbonică sau uscată este bioxid de carbon solid):

Bioxidul de carbon solid sublimează la — 79°C.
Căldura de sublimare: 137 kcal/kg.

2. Mașina frigoriferă de comprimare

MAȘINA FRIGORIFERĂ DE COMPRIMARE CU O SINGURĂ TREAPTĂ

Aceasta este cea mai răspândită mașină frigoriferă. Ea este constituită din patru elemente esențiale: evaporator, compresor, condensator și ventil de reglare (fig. 1).

Agentul frigorigen lichid, la presiunea corespunzătoare temperaturii la care a fost lichefiat, este injectat, prin ventilul de reglare, în evaporator, unde se evaporă datorită depresiunii create de aspirația compresorului. Căldura necesară acestei evaporări este luată de agentul frigorigen din camera de răcire (respectiv din bazinul cu saramură), răcind-o astfel.

Vaporii reci, generați în evaporator, sunt aspirați de compresor, care îi refulează în condensator, unde se condensează datorită acțiunii simultane a presiunii și a răcirii obținute cu apă (mașini mari, mijlocii și mici) sau cu aer (mașini mici). La trecerea prin ventilul de reglare, presiunea agentului este redusă dela presiunea condensatorului la presiunea evaporatorului, și ciclul reîncepe.

Scanned with OKEN Scanner

Mașina frigoriferă absoarbe căldura la un nivel de temperatură mai jos (temperatură de evaporare) și o elimină la un nivel de temperatură mai înalt (temperatura apei de răcire). Pentru ca acest lucru să fie posibil este necesar să se consume un anumit lucru mecanic, AL (al doilea principiu al termodinamicei).

$$Q_0 + AL = Q \tag{1}$$

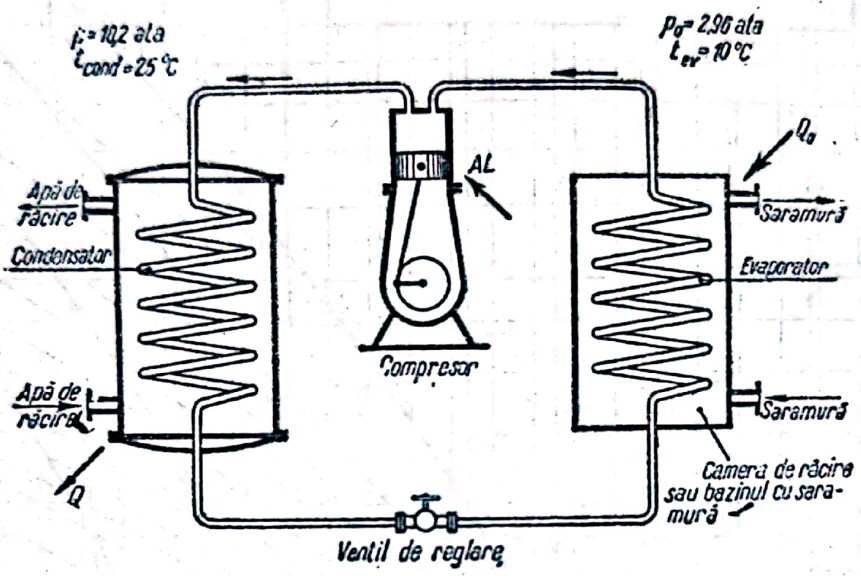


Fig. 1. Schema de funcționare a mașinii frigorifere de comprimare cu o singură treaptă.

Bilanțul termic, neținând seamă de pierderi, devine :
unde :

Q_0 este căldura absorbită în evaporator numită *efect frigorific sau capacitate frigorifică*, în kcal/h ;

AL — echivalentul termic al lucrului mecanic de comprimare, în kcal/h ;

Q — căldura evacuată în condensator, în kcal/h.

Pentru 1 kg agent frigorigen :

$$q_0 + Al = q \tag{1a}$$

Eficiența sau *coeficientul frigorific* ε caracterizează economia procesului și este raportul dintre frigul produs și lucrul mecanic consumat pentru a-l produce :

$$\varepsilon = \frac{Q_0}{AL} . \tag{2}$$

In practică, interesează efectul frigorific, în kcal/h, produs de 1 CPh sau de 1 kWh, adică *efectul frigorific specific*, K_{teor} :

$$K_{teor} = \frac{Q_0}{P_{teor}} = \frac{Q_0}{\frac{AL}{632}} = 632\frac{Q_0}{AL} = 632\,\varepsilon \text{ kcal/CPh} = 860\,\varepsilon \text{ kcal/kWh} \tag{3}$$

P_{teor} fiind puterea teoretică.

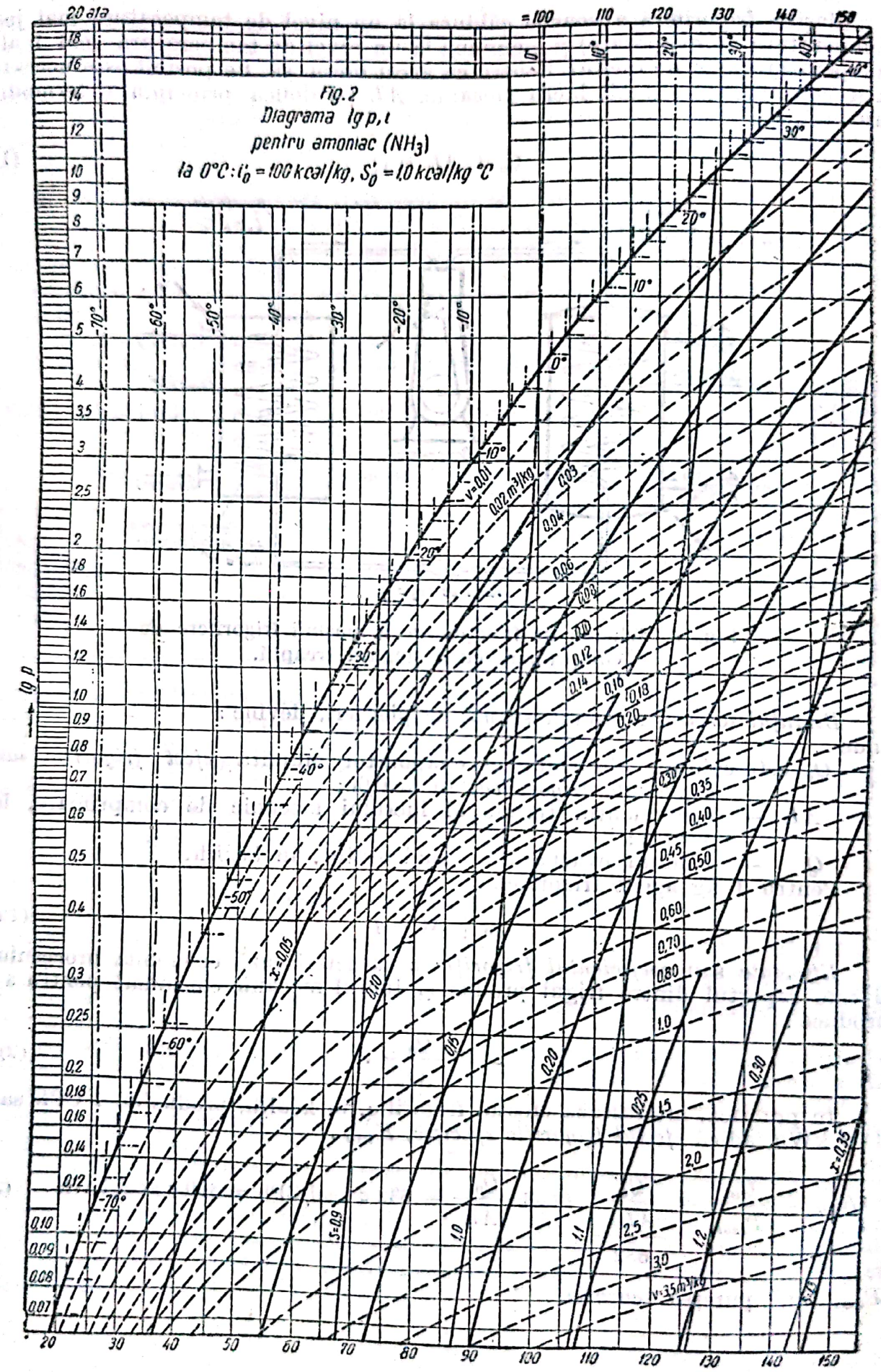
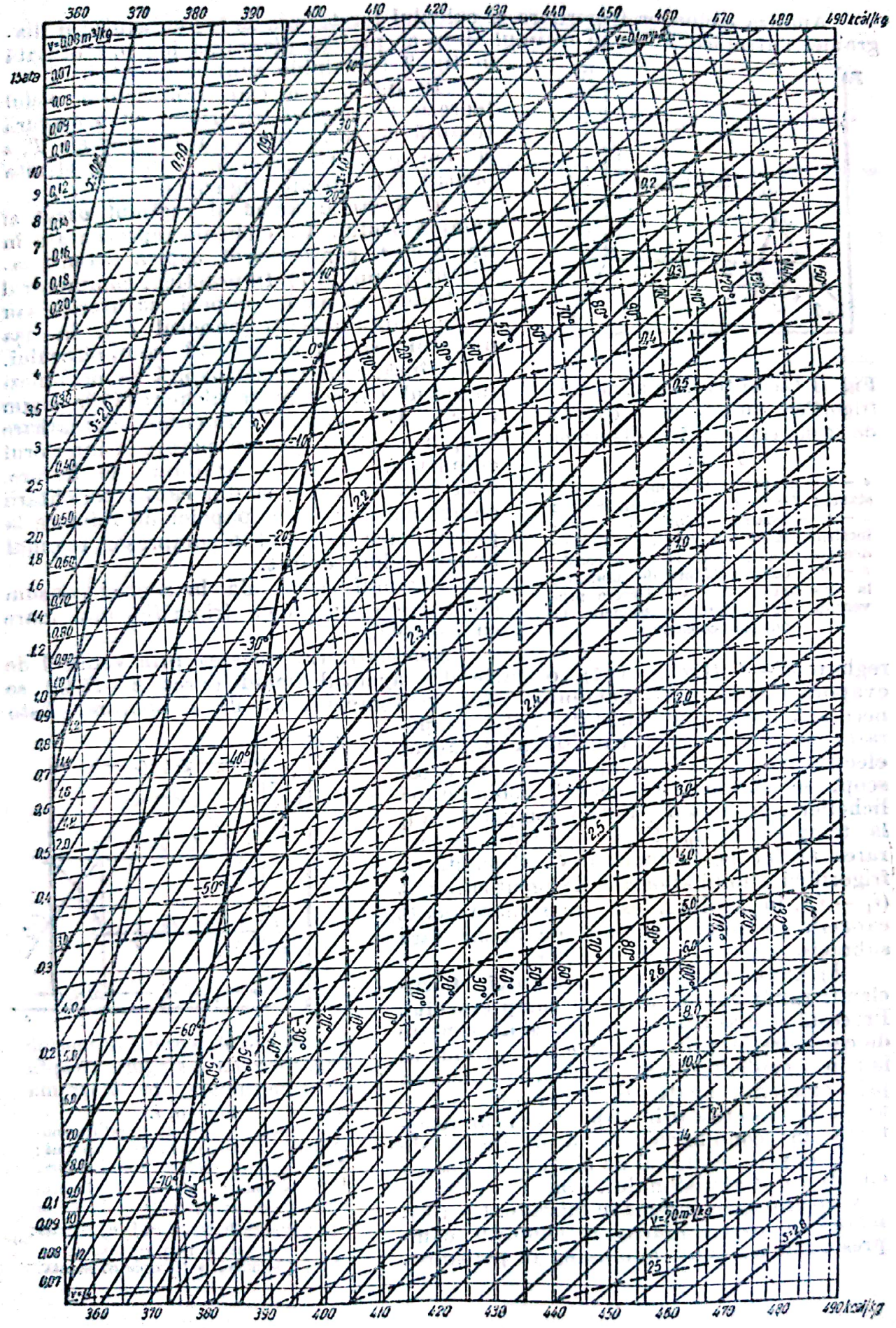


Fig. 2
Diagrama lg p, t
pentru amoniac (NH_3)
la 0°C: $i_0' = 100$ kcal/kg, $S_0' = 1.0$ kcal/kg °C


360
370
380
390
400
410
420
430
440
450
460
470
480
490 kcal/kg
v=0,08 m³/kg
v=0,1 m³/kg
v=20 m³/kg
s=2,0
s=2,1
s=2,2
s=2,3
s=2,4
s=2,5
s=2,6
s=2,8
0,07
0,08
0,09
0,10
0,12
0,14
0,16
0,18
0,20
0,30
0,40
0,50
0,60
0,70
0,80
0,90
1,0
1,2
1,4
1,6
1,8
2,0
2,5
3,0
3,5
4,0
5,0
6,0
7,0
8,0
9,0
10
12
14
20
25
-10
-20
-30
-40
-50
-60
-70
0°
10°
20°
30°
40°
50°
60°
70°
80°
90°
100°
110°
120°
130°
140°
150°

Analiza ciclurilor frigorifere și calculul lor termic se fac cu ajutorul diagramei entropice T, s; în ultimul timp se preferă diagrama log p, i arătată în fig 2 (entalpiile sunt segmente).

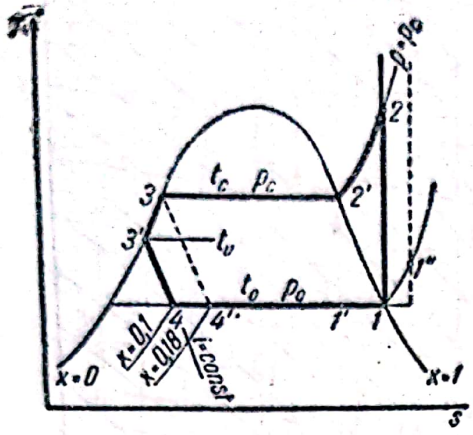


Fig. 3 Ciclul teoretic al mașinii frigorifere cu o singură treaptă de comprimare, în diagrama T, s:

4 — 1 — evaporare, la temperatură constantă; *1 — 2* — comprimare adiabatică; *2 — 2'* — cedarea căldurii de supraîncălzire, la p_c = 0 const; *2' — 3* — condensare propriu zisă, la p_c = const; *3 — 3'* — cedarea căldurii de subrăcire, la p_c = const; *3' — 4* — trecere prin ventilul de reglare, destindere la entalpie constantă.

În fig. 3 și 4 este reprezentat ciclul teoretic al mașinii frigorifere cu o singură treaptă de comprimare, în diagramele T, s și log p, i. Diagramele sunt construite pentru 1 kg agent frigorigen.

a) **Regimul umed și regimul uscat al compresorului.** In ciclurile reprezentate în fig. 3 și 4, compresorul aspiră vapori saturanți (punctul *1*). In practică, compresorul ar trebui să aspire vapori saturanți sau puțin supraîncălziți (punctul *1''*), în așa numitul „regim uscat" al compresorului. Dacă, însă, compresorul aspiră vapori umezi (punctul *1'*), compresorul lucrează în regim umed. Din cauza influenței dăunătoare asupra pereților (postevaporare în interiorul cilindrului, scăderea gradului de livrare, deci a capacității) și din cauza periclitării compresorului și a supapelor de refulare la pătrunderea de lichid în compresor, regimul umed trebue evitat.

Regimul uscat dă la același consum de energie un efect frigorific mai mare cu 5—10%.

Subrăcire. La trecerea prin ventilul de reglare *3'—4* (fig. 3 și 4), o parte din agentul lichid (circa 8—15%) se evaporă răcind restul lichidului până la temperatura de evaporare. Este necesară reducerea cantității astfel evaporate, pentru a mări cantitatea de agent efectiv evaporată în evaporator. In acest scop, se subrăcește agentul lichid după lichefiere, pe linia *3—3'*, dela temperatura t_c la temperatura t_u. Fără subrăcire, evaporarea ar începe în punctul *4'*. Capacitatea frigorifică a unui kilogram de agent subrăcit ($i_1 - i_4$), în kcal/kg, este mai mare decât capacitatea unui kilogram de agent fără subrăcire ($i_1 - i_4'$), în kcal/kg.

b) **Ciclul real al compresorului. Coeficienți, randamente, calculul compresorului.** Procesul real al compresorului se deosebește de cel teoretic prin faptul că la primul se iau în considerație toate pierderile: pierderi prin existența spațiului mort, prin rezistența la trecerea prin supape și prin rezistența în conductele de aspirație și de refulare, prin schimbul de căldură cu pereții cilindrului și ai pistonului, cum și prin frecarea tuturor elementelor în mișcare. Comprimarea și reexpandarea în cilindrul compresorului nu sunt adiabate, ci politrope.

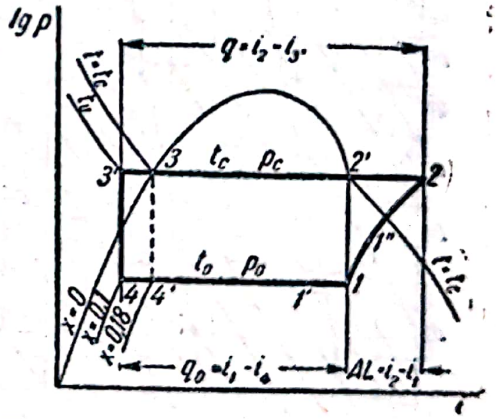


Fig. 4. Ciclul teoretic al mașinii frigorifere cu o singură treaptă de comprimare, în diagrama log. p, i.

4—1 — evaporare, la temperatură constantă; *1—2* — comprimare adiabatică; *2—2'* — cedarea căldurii supraîncălzire, la p_c = const; *2' —3* — condensare propriu zisă, la p_c = const; *3—3'* — cedarea căldurii de subrăcire, la p_c = const; *3' — 4* — trecerea prin ventilul de reglare, destindere la entalpie constantă.

Gradul de livrare λ caracterizează eficacitatea compresorului:

$$\lambda = \frac{V}{V_h} = \frac{\textit{Volumul real aspirat}}{\textit{Volumul parcurs de piston}} < 1.$$

λ caracterizează toate pierderile și este funcție de raportul de comprimare p_c/p_0, de tipul mașinii și de gradul de uzură.

Notând cu Q_0 capacitatea frigorifică, în kcal/h, și cu q_{0v}, — capacitatea specifică volumetrică, în kcal/m³, rezultă:

$$\lambda = \frac{V}{V_h} = \frac{Q_0 \text{ efectiv}}{Q_0 \text{ teoretic}} = \frac{Q_0}{V_h q_{0v}} \tag{4}$$

și

$$Q_0 = \lambda V_h q_{0v} \tag{5}$$

unde V_h este volumul parcurs de piston, în m³/h.

Cu această formulă se poate calcula capacitatea frigorifică a unui compresor, dacă se cunoaște volumul orar de aspirație V_h. Valorile lui λ sunt date în tabelele 1, 2 și 3, iar valorile lui q_{0v} în tabelele 4, 5, 6 și 7.

Tabela 1

Compresoare de amoniac orizontale cu dublu efect

$\frac{p_c}{p_0}$	3	4	5	6	7	8	9	10
λ	0,76	0,73	0,69	0,65	0,62	0,56	0,52	0,45
η_i	0,88	0,84	0,77	0,73	0,68	0,64	0,58	0,54

Tabela 2

Compresoare de amoniac verticale, în echicurent, în stare nouă

$\frac{p_c}{p_0}$	3	4	5	6	7	8	9	10
λ	0,83	0,79	0,73	0,66	0,63	0,58	0,53	0,46
η_i	0,92	0,86	0,83	0,81	0,79	0,74	0,72	0,70

Tabela 3

Variația lui λ, η_i și η_m după mărimea mașinii

Compresoare de NH_3	Capacitate kcal/h	λ	η_i	η_m
Orizontale	25 000	0,60	0,68	0,80
	200 000	0,700	0,73	0,85
Verticale	25 000	0,63	0,76	0,82
	200 000	0,82	0,84	0,92

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 4

Capacitatea volumetrică q_{0v}, în kcal/m³, pentru amoniac

Temperatura de evaporare °C	Temperatura înaintea ventilului de reglare					
	+ 10°C	+ 15°C	+ 20°C	+ 25°C	+ 30°C	+ 35°C
+ 5	1 198,1	1 175	1 151,7	1 128,3	1 104,7	1 080,8
0	1 002,5	983,1	963,5	943,9	924,1	904,0
− 5	833,1	817	800,7	784,2	767,7	751
−10	687,2	673,8	660,3	646,7	633	619
−15	562,3	551,2	540,2	529	517,6	506,2
−20	456	447	438	428,8	419,5	410,2
−25	366,4	359,2	352	344,4	337	329,4
−30	291,6	285,8	280	274	268	262
−40	178,7	175,1	171,4	167,7	164	160,3

Tabela 5

Capacitatea volumetrică q_{0v}, în kcal/m³, pentru freon 12

Temperatura de evaporare °C	Temperatura înaintea ventilului de reglare					
	+ 10°C	+ 15°C	+ 20°C	+ 25°C	+ 30°C	+ 35°C
+10	853,1	826,0	798,3	770,0	741,4	712,1
+ 5	726,3	702,9	679,0	654,5	629,8	604,5
0	614,0	593,8	573,3	552,3	531,1	509,4
− 5	515,8	498,6	481,1	463,2	445,1	426,5
−10	430,6	416,0	401,2	385,9	370,6	354,8
−15	356,6	344,3	331,8	319,0	306,0	292,8
−20	293,6	283,4	272,9	262,1	251,3	240,1
−25	239,7	231,1	222,4	213,4	204,4	195,2
−30	191,7	184,8	177,6	170,4	163,0	155,5

Tabela 6

Capacitatea volumetică q_{0v}, în kcal/m³, pentru bioxid de sulf

Temperatura de evaporare °C	Temperatura înaintea ventilului de reglare					
	+ 10°C	+ 15°C	+ 20°C	+ 25°C	+ 30°C	+ 35°C
+ 5	476,5	467,4	458,2	448,8	439,2	429,4
0	392,8	385,2	377,6	369,8	362	354
− 5	324	317,7	311,4	305	298,6	292
−10	264,3	259,3	254,2	249	243,6	238,2
−15	212	208	203,9	199,7	195,4	191,1
−20	168,9	165,6	162,3	158,9	155,5	152
−25	133,8	131,2	128,6	125,9	123,2	120,4
−30	103,9	101,8	99,8	97,7	95,6	93,4

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 7

Capacitatea volumetrică q_{ov}, în kcal/m³, pentru clorură de metil

Temperatura de evaporare °C	Temperatura înaintea ventilului de reglare						
	+ 10°C	+ 15°C	+ 20°C	+ 25°C	+ 30°C	+ 35°C	+ 40°C
+10	785	769	753	737	721	705	689
+ 5	662	648	635	622	608	594	580
0	553	542	530	519	508	496	484
— 5	459	450	440	430	421	412	402
—10	381	373	365	357	349	341	333
—15	313	306	300	293	287	280	273
—20	256	251	245	240	234	229	223
—25	209	205	200	196	191	187	182
—30	168	165	161	158	154	150	147

Puterea efectivă necesară pentru acționarea compresorului:

$$P_e = \frac{P_i}{\eta_m} \text{ și } P_i = \frac{P_{teo}}{\eta_i} = \frac{Q_0}{K_{teor.}\,\eta_i}$$

$$P_e = \frac{Q_0}{K_{teor}\,\eta_i\,\eta_m} \qquad (6)$$

unde:

P_e este puterea efectivă, în CP sau kW;
P_i — puterea indicată, în CP sau kW;
η_m — randamentul mecanic;
η_i — randamentul indicat.

Valori medii pentru λ, η_i, η_m. La folosirea valorilor pentru, λ, η_i și η_m, trebue să se țină seamă și de felul compresorului.

Pentru mașinile noi, valorile sunt puțin mai mari.

Pentru mașinile uzate, valorile sunt mai mici cu 10—25%.

Compresoare mici:

$\lambda = 0{,}5 - 0{,}7$;
$\eta_m = 0{,}55 - 0{,}75$;
$\eta_i = 0{,}65 - 0{,}75$.

Exemplul 1. Calculul termic al unei instalații frigorifere.

Agentul frigorigen: amoniac; capacitatea $Q_0 = 100\,000$ kcal/h la temperatura de evaporare $t_0 = -10$°C; temperatura de condensare $t_c = 25$°C; temperatura de subrăcire $t_u = 15$°C, presupunând că compresorul aspiră vapori saturanți.

Cu ajutorul diagramei entropice (fig. 5), executată în acest scop, și al valorilor entalpiilor notate în punctele 1, 2, 2', 3, 3' și 4, se obține:

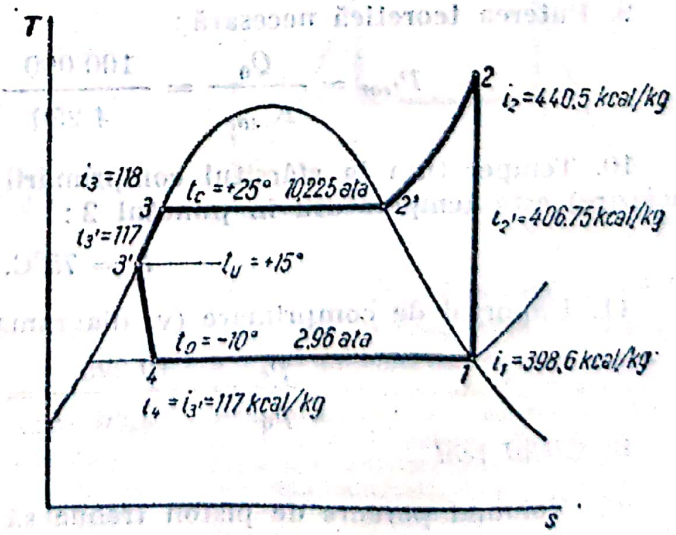


Fig. 5. Diagrama entropică pentru exemplul 1.

Scanned with OKEN Scanner

a) *Ciclul teoretic*

1. Lucrul mecanic teoretic al compresorului:

$$Al = i_2 - i_1 = 440{,}5 - 398{,}6 = 41{,}9 \text{ kcal/kg.}$$

2. Capacitatea frigorifică specifică (a unui kilogram de agent frigorigen):

$$q_0 = i_1 - i_4 = 398{,}6 - 117 = 281{,}6 \text{ kcal/kg.}$$

3. Eficienţa:

$$\varepsilon = \frac{q_0}{Al} = \frac{281{,}6}{41{,}9} = 6{,}75.$$

4. Efectul frigorific specific:

$$K_{teor} = 632\,\varepsilon = 632 \cdot 6{,}75 = 4\,250 \text{ kcal/CP} \cdot \text{h}$$

sau:

$$K_{teor} = 860\,\varepsilon = 860 \cdot 6{,}75 = 5\,780 \text{ cal/kWh.}$$

5. Cantitatea de amoniac care circulă, pe oră, prin maşină:

$$G = \frac{Q_0}{q_0} = \frac{100\,000}{281{,}6} = 355 \text{ kg/h.}$$

6. Volumul teoretic al vaporilor aspiraţi de compresor:

$$V_{teor} = GV_1'' = 355 \cdot 0{,}418 = 159 \text{ m}^3\text{/h,}$$

V_1'' fiind volumul specific al vaporilor aspiraţi.

7. Căldura cedată în condensator şi în subrăcitor:

$$q = i_2 - i_3' = 440{,}5 - 117 = 323{,}5 \text{ kcal/kg.}$$

8. Bilanţul termic (controlul calculului):

$$q = q_0 + Al$$

$$323{,}5 = 281{,}6 + 41{,}9 = 323{,}5 \text{ kcal/kg.}$$

9. Puterea teoretică necesară:

$$P_{teor} = \frac{Q_0}{K_{teor}} = \frac{100\,000}{4\,250} = 25 \text{ CP} = 21 \text{ kW.}$$

10. Temperatura la sfârşitul comprimării adiabatice (temperatura de supraîncălzire) este temperatura în punctul 2:

$$t_2 = 75°\text{C.}$$

11. Raportul de comprimare (v. diagrama entropică, fig. 5):

$$\frac{p_c}{p_0} = \frac{10{,}225}{2{,}96} = 3{,}45.$$

b) *Ciclul real*

12. Volumul parcurs de piston trebue să fie (cu $\lambda = 0{,}75$):

$$V_h = \frac{V}{\lambda} = \frac{159}{0{,}75} = 212 \text{ m}^3\text{/h.}$$

13. Puterea necesară pentru acționarea compresorului:

$$\eta_m = 0{,}85\,;\ \eta_i = 0{,}84$$

$$P = \frac{P_{teor.}}{\eta_i \eta_m} = \frac{25}{0{,}84 \cdot 0{,}85} = 35 \text{ CP.}$$

Se va alege un motor mai mare cu 15—25%, atât pentru a învinge momentul la pornire, cât și pentru a face față capacității frigorifice mai mari la începutul perioadei de răcire.

14. Capacitatea specifică efectivă:

$$K_e = \frac{Q_0}{P_e} = \frac{100\,000}{35} = 2\,860 \text{ kcal/CP·h.}$$

15. Eficiența efectivă:

$$\varepsilon = \frac{K_e}{632} = \frac{2\,860}{632} = 4{,}52.$$

c) Ciclul Carnot, ciclul de comparație. Agenții frigorigeni fiind lichide care fierb și se condensează la temperatură constantă, permit executarea unui ciclu Carnot (fig. 6).

Eficiența:

$$\varepsilon = \frac{q_0}{Al} = \frac{a\,14\,b}{1\,234} = \frac{T_0 (s_1 - s_4)}{(T - T_0)(s_1 - s_4)} = \frac{T_0}{T - T_0} \qquad (7)$$

Ecuația 7 exprimă regula fundamentală a frigotehnicei. Eficiența este cu atât mai mare, cu cât temperatura de evaporare T_0 este mai înaltă și cu cât diferența dintre temperatura de condensare și cea de evaporare $(T - T_0)$ este mai mică.

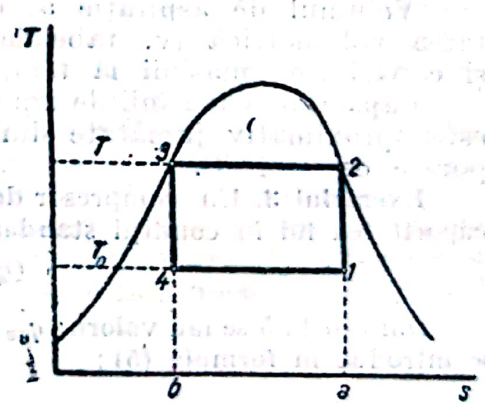


Fig. 6. Ciclul frigorific ideal Carnot în diagrama T, s:
4 — 1 — absorbția de căldură la temperatura sursei inferioare T_0 (isoterma), evaporarea; 1 — 2 — comprimare adiabatică; 2 — 3 — cedarea căldurii sursei superioare la temperatura T, agentul se lichefiază (isotermă); 3 — 4 — expansiune adiabatică.

Exemplul 2. Să se calculeze randamentul Carnot η_c pentru ciclul teoretic din exemplul 1; $\varepsilon_t = 6{,}75$.

Din diagrama T,s pentru amoniac rezultă:

$i_1 = 373$ kcal/kg; $i_2 = 407$ kcal/kg; $i_4 = 127$ kcal/kg

$$\varepsilon_c = \frac{q_0}{Al} = \frac{i_1 - i_4}{i_2 - i_1} = \frac{246}{34} = 7{,}22$$

și

$$\eta_c = \frac{6{,}75}{7{,}22} = 0{,}934.$$

d) **Condiții normale, condiții standard.** Capacitatea volumetrică q_{0v} (kcal/m³) variază cu temperatura (v. tabelele 4 și 7). Pentru compararea mașinilor care lucrează la temperaturi diferite de evaporare, de condensare și de subrăcire, s'a creat o bază de comparație prin condițiile „normale" și prin cele „standard".

Condiţii normale: $t_0 = -10°C$, $t_c = +25°C$, $t_u = +15°C$, prescurtat: $-10(+25)+15$.

Pentru a ţine seamă de tendinţa spre temperaturi joase a frigotehnicei moderne, s'au adoptat „condiţiile standard" drept condiţii de referinţă, şi anume:

$$t_0 = -15°C,\ t_c = +30°C,\ t_u = +25°C.$$

Condiţiile normale pentru maşinile mici (casnice) care funcţionează complect automat sunt:

— temperatura de evaporare $t_0 = -10°C$;
— intrarea apei de răcire $t_{ai} = +15°C$;
— ieşirea apei de răcire $t_{ac} = +25°C$.

Temperatura aerului pentru condensatoarele răcite cu aer $t_e = +25°C$.

Condiţiile normale şi standard dau temperaturile principale ale agentului şi caracterizează „*comportarea interioară*" a maşinii frigorifere. „*Comportarea exterioară*" este dată de temperatura mediilor înconjurătoare.

Valorile normale:

temperatura cea mai joasă a saramurii la ieşirea din răcitorul de saramură: $t = -10°C$;
temperatura cea mai joasă a aerului la ieşirea din răcitorul de aer: $t = -5°C$;

temperatura apei de răcire la intrare: $t_{ai} = +15°C$;
temperatura apei de răcire la ieşire: $t_{ac} = +25°C$.

Obs. Capacitatea frigorifică trebue garantată în condiţiile de exploatare, şi nu în condiţiile de referinţă, cum sunt cele normale sau standard.

Variaţia capacităţii frigorifice cu temperatura de evaporare. Cu scăderea temperaturii de evaporare creşte volumul specific al vaporilor aspiraţi.

Volumul de aspiraţie al compresorului rămânând neschimbat, capacitatea volumetrică (v. tabelele 4 — 7) a agentului frigorigen scade şi, deci, şi capacitatea maşinii la temperaturi joase.

Capacitatea maşinii de amoniac, la temperatura de evaporare de $-20°C$, este aproximativ jumătate din capacitatea maşinii la temperatura de evaporare de $-10°C$.

Exemplul 3. Un compresor de freon 12 are 25 000 kcal normale. Să se calculeze capacitatea lui în condiţii standard.

$$Q_{on} = 25\,000 \text{ kcal/h}.$$

Din tabela 5 se iau valorile $q_{0v\ normal} = 416$ kcal/m³ şi $q_{0v-15} = 319$. Aceste valori se introduc în formula (5):

$$Q_{0\ standard} = \frac{319}{416} \cdot 25\,000 = 19\,000 \text{ kcal/h la } -51(+30)+25.$$

In calcul nu s'a ţinut seamă de variaţia gradului de livrare.

MAŞINA FRIGORIFERĂ DE COMPRIMARE CU DOUĂ TREPTE

Dacă este necesar ca frigul să fie produs la temperaturi mai joase, raportul de comprimare creşte repede. Cu el creşte atât temperatura la sfârşitul comprimării, cât şi eforturile asupra organelor maşinii, deci puterea necesară. Pentru reducerea acestei puteri necesare şi pentru a face posibilă ungerea, se trece dela comprimarea într'o singură treaptă la comprimarea în două

trepte cu răcire intermediară, dacă raportul de comprimare depășește valoarea de 4—6, la compresoarele orizontale, de 8, la compresoarele verticale în echicurent, și de 8—10, la compresoarele verticale în echicurent, răcite cu apă.

Limita practică, pentru utilizarea compresoarelor cu o treaptă, este temperatura de evaporare de circa —28°C.

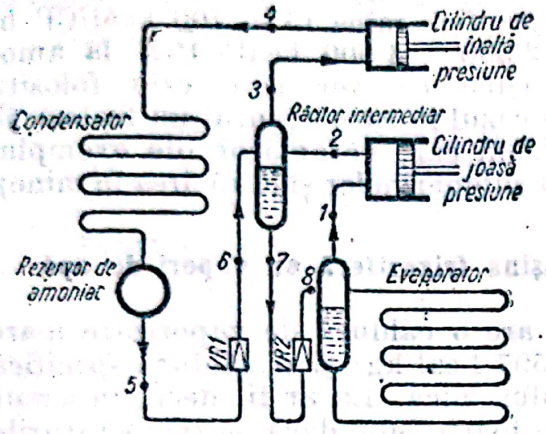


Fig. 7. Ciclu cu două trepte de comprimare și de detentă. Răcire intermediară complectă. Cifrele corespund celor din diagrama din fig. 8.

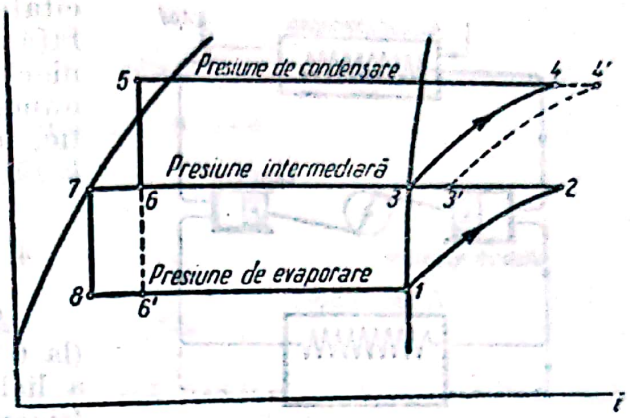


Fig. 8. Ciclu cu două trepte în diagrama log p, i :

$1-2-3-4-5-6-7-8-1$ răcire intermediară complectă; $1-2-3'-4'-5-6'-1$ răcire intermediară incomplectă.

In fig. 7 este dată schema unei instalații frigorifere cu două trepte de comprimare și cu două trepte de detentă, iar în fig. 8 ciclul cu două trepte în diagrama log p, i.

α) Răcirea intermediară se face cu amoniac, până la saturație (așa numita „răcire intermediară complectă").

Prima detentă ($5-6$) prin primul ventil de reglare, $VR1$, până la presiunea intermediară; a doua detentă ($7-8$) prin ventilul de reglare, $VR2$, până la presiunea de evaporare; $1-2$ comprimare adiabatică de joasă presiune; $2-3$ răcire intermediară; $3-4$ comprimare la înaltă presiune.

β) Răcirea intermediară se poate face și într'un răcitor intermediar răcit cu apă (așa numita „răcire intermediară incomplectă" ($3'-3$) care nu ajunge până la saturație). In acest caz, există numai un singur ventil de reglare și capacitatea frigorifică a unui kilogram, $i_1 - i_6'$, este mai mică decât în cazul răcirii intermediare complecte, $i_1 - i_8$.

3. Mașina frigoriferă cu aer rece

Compresorul (fig. 9) aspiră aerul din cameră (mașina deschisă) sau din serpentina de răcire a camerei (mașina închisă).

Aerul comprimat se răcește în răcitorul intermediar, unde se usucă parțial, și se destinde în motorul de expansiune, furnizând lucrul mecanic care micșorează puterea necesară pentru acționarea compresorului.

Prin destindere, aerul se răcește și devine capabil de a absorbi căldura din camera de răcire.

Căldura specifică a aerului fiind mică, volumul aspirat de compresor trebue să fie mare. Compresorul devine mare și costisitor. De exemplu, pentru o capacitate de 50 000 kcal/h (comprimare la 3,5 ata) sunt necesari 2 400 m³

aer pe oră, pe când o mașină cu amoniac ar cere un volum de aspirație de numai 110 m³/h.

Alte desavantaje constau în: producerea frigului la temperatură variabilă, în posibilitatea de înghețare și de astupare a supapelor, în cazul mașinii deschise, și în suprafața de răcire foarte mare, în cazul mașinii închise.

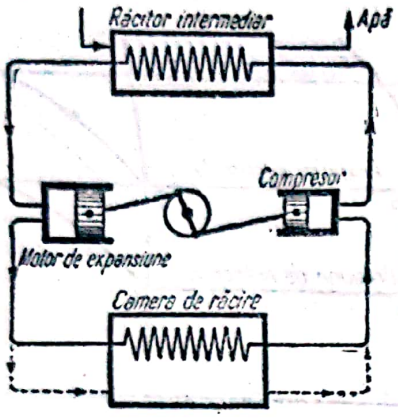


Fig. 9. Schema mașinii frigorifere cu aer rece——mașina deschisă;.... mașina închisă.

Date fiind motivele de mai sus și capacitatea specifică mică (5 — 700 kcal/CP·h, față de 2 500 — 4 000 kcal/CP·h la amoniac), mașina cu aer rece este folosită numai în cazul în care agentul nu trebue să fie, în niciun caz, vătămător (de exemplu, la răcirea submarinelor și la răcirea în mine).

4. Mașina frigoriferă cu vapori de apă

Apa are o căldură de vaporizare mare (la 0°C, 597 kcal/kg) și o căldură specifică a lichidului mică. Ea ar fi, deci, un agent frigorigen foarte bun, dacă, la temperaturile joase care interesează, presiunile nu ar deveni foarte joase și volumele foarte mari. Un kilogram de apă, în stare de vapori saturanți, are un volum de:

Temperatura °C	H_2O m³/kg	NH_3 (pentru comparație) m³/kg
0	204	0,289
—10	451	0,418
—20	995	0,623

Volumul fiind mare, un compresor cu piston nu poate fi luat în considerație (din cauza dimensiunilor enorme, a pierderilor prin frecare prea mari și a imposibilității de a etanșa mașina cu piston la vidul necesar exploatării).

Pentru a obține temperaturi joase de evaporare, presiunea deasupra apei trebue să fie foarte joasă:

Temperatura C°	Presiunile de saturație ata	mm col. H_2O	mm col. Hg
0	0,0062	62	4,579
—10	0,0029	29	2,15
—20	0,0013	13	0,96

Din această cauză, pentru aspirarea și comprimarea vaporilor reci de apă se folosesc ejectoare.

Ejectorul este compus din: duză, cameră de amestecare și difuzor. Vaporii de lucru, deobicei vapori de eșapament (1—3 ata), trec prin duza ejectorului, micșorând presiunea în evaporator (v. fig. 10). Viteza aburului crește considerabil și saramura, respectiv apa, se evaporă parțial, absorbind căldura restului neevaporat, care, astfel, este răcit. Vaporii reci sunt antrenați de vaporii de lucru. La trecerea prin difuzor, vaporii pierd din viteza lor, concomitent cu creșterea presiunii, adică energia cinetică se transformă în lucru mecanic, care comprimă amestecul de vapori dela presiunea evaporatorului la presiunea condensatorului. Vaporii se lichefiază în condensator.

Pompa de aer aspiră și condensatul. O parte din acest condensat este restituit saramurii pentru a compensa apa pierdută prin evaporare. Saramura

este pompată, prin sistemele de răcire ale camerei, în recipientul intermediar, din care saramura încălzită este aspirată prin vidul din evaporator. Ea intră, sub formă de ploaie fină, în evaporator. Cantitatea de apă evaporată este reintrodusă în vasul de egalizare, sub formă de condensat (fig. 10).

Specificul mașinii constă în transformarea căldurii introduse în lucru mecanic, chiar în interiorul mașinii.

Bilanțul termic:

$$Q = Q_0 + Q_h + Al_p$$

unde:

Q este căldura cedată în condensator, în kcal/h;
Q_0 — frigul produs, în kcal/h;
Al_p — echivalentul lucrului pompei.

Eficiența:

$$\varepsilon = \frac{Q_0}{Q_h + Al_p} = \frac{Q_0}{Q_h}$$

deoarece Al_p este mic față de Q_h.

Eficiența procesului adevărat este mai mică decât 1, atât din cauza randamentului redus al difuzorului, cât și din cauza pierderilor în duză. Necesitatea eliminării continue a aerului din circuit mărește lucrul de comprimare cu încă 50%.

Folosirea mașinii frigorifere cu apă este avantajoasă când sunt necesare capacități frigorifice mari, la temperaturi nu prea joase, și când există vapori de eșapament (1 — 3 ata) și multă apă de răcire (350 — 450 l/1 000 kcal, adică de patru ori mai multă apă decât ar necesita mașina cu comprimare).

Pentru capacități mari, ejectoarele se montează paralel; pentru temperaturi joase, în serie (la temperatura de evaporare de — 18°C sunt necesare 12 trepte). Consumul de apă și de vapori de lucru poate fi redus prin utilizarea mașinii cu mai multe trepte.

Pentru o mașină de 100 000 kcal/h, cu mai multe trepte, consumul de apă poate fi redus cu circa 30%, consumul de vapori cu 20% și consumul forței pentru pompe, cu 57%.

Temperatura de evaporare °C	Capacitatea specifică kcal/kg vapori de lucru
+20	750
+10	440
0	180
— 6	100
—10	60

5. Mașina frigoriferă de absorbție

Realizarea unui ciclu frigorific impune introducerea de energie în sistem. In cazul mașinii cu absorbție, această energie este calorică. Mașina de absorbție se bazează pe proprietatea unor substanțe lichide de a absorbi vapori. Cel mai întrebuințat cuplu de substanțe este apa, ca absorbant, și amoniacul, ca agent frigorigen.

Funcționarea mașinii de absorbție este redată în fig. 11. Afară de condensator și de evaporator, mașina de absorbție mai are un absorber și un fierbător, care, împreună, țin locul compresorului. In absorber se află soluția săracă de amoniac. Amoniacul este absorbit din evaporator, unde, prin evaporare, răcește saramura. Pentru ca procesul să continue, este necesar să se evacueze căldura de absorbție, ceeace se realizează prin răcire cu apă. Cu

cât soluţia săracă din absorber este mai rece, cu atât se absoarbe mai mult amoniac, şi cu atât efectul de răcire este mai mare.

Soluţia bogată este introdusă în fierbător, fiind încălzită în prealabil cu ajutorul căldurii cedate de soluţia săracă în răcitorul intermediar. In fierbător, cea mai mare parte din amoniac este eliminată prin evaporare, Amoniacul gazos se lichefiază în condensator. Cu ajutorul ventilului de reglare *1*, presiunea lui este redusă la aceea a evaporatorului.

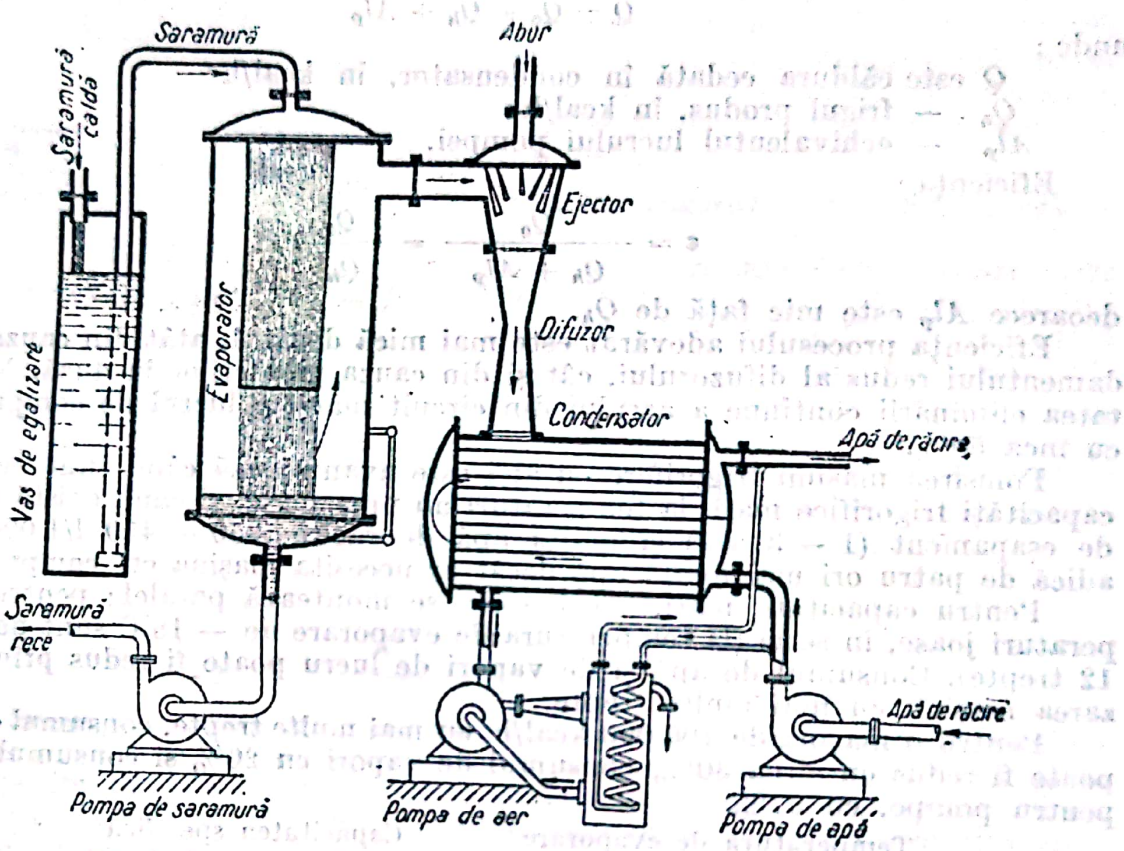


Fig. 10. Schema de funcţionare a maşinii frigorifere cu vapori de apă.

Rectificatorul, răcit cu apă, separă apa antrenată de amoniacul evaporat. La trecerea soluţiei sărace din fierbător spre absorber, presiunea ei este redusă cu ajutorul ventilului de reglare *2*.

Maşina de absorbţie este mai puţin economică decât cea cu comprimare, în cazul când vaporii necesari pentru încălzirea fierbătorului sunt vapori proaspeţi. Dacă însă se întrebuinţează vapori de eşapament, se preferă maşina frigoriferă de absorbţie.

Acesta este cazul, în special, când sunt necesare, simultan : frig, căldură şi energie mecanică.

O instalaţie de absorbţie de 100 000 kcal/h are nevoie de 400 kg vapori de eşapament şi de 2 kWh energie, pe când o maşină cu comprimare necesită 30 kWh.

Ţinând seamă de faptul că maşina de absorbţie lucrează cu un amestec, temperatura în diferitele puncte ale evaporatorului variază puţin cu concentraţia. De aici rezultă o bună adaptare la nevoile de frig şi la cantitatea disponibilă de abur, adică o reglare perfectă. Maşina de absorbţie este folosită din ce în ce mai mult pentru temperaturi foarte joase la care se poate lucra.

încă cu o singură treaptă, în cazurile în care mașinile cu comprimare ar avea nevoie de două trepte.

Mașina descrisă mai sus este cu mers continuu. In fig. 12 este reprezentată schema unei mașini cu regim discontinuu. Mașina este constituită din două recipiente, unite printr'o țeavă care se închide cu un ventil. Perioada de răcire: recipientul *I*, situat în dulap, este evaporatorul, iar recipientul *II*, situat în afara dulapului și stropit cu apă, este absorberul. După ce s'a absorbit tot amoniacul, se scoate sistemul din dulapul răcitor, recipientul *I* se răcește cu apă, iar recipientul *II* se încălzește pentru eliminarea amoniacului din apă.

Mecanismul este simplu, dar imperfect, din cauza antrenării apei de către amoniac (pericol de înghet); acest desavantaj a fost eliminat prin întrebuințarea substanțelor absorbante solide (gel de silice sau clorură de calciu).

Mașinile de acest tip funcționează cu intermitență, adică cu mai multe perioade de răcire și de încălzire pe zi, declanșate cu ajutorul ceasornicului electric. Variațiile de temperatură sunt reduse la 2 — 3°C. Mașinile sunt folosite numai pentru capacități mici.

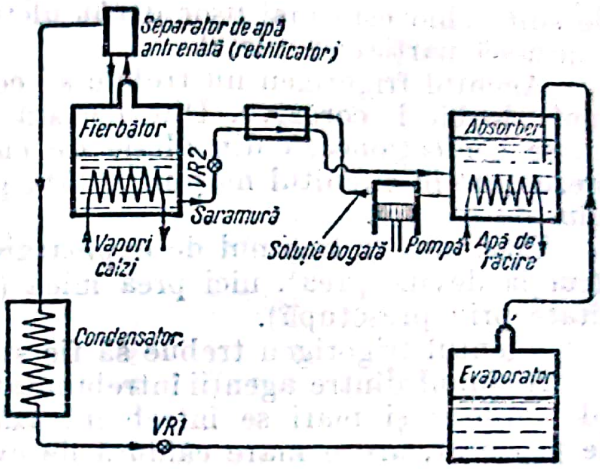


Fig. 11. Schema de funcționare a mașinii frigorifere de absorbție cu regim continuu.

Trebue menționată, deasemenea, mașina casnică; aceasta funcționează în regim continuu, fără să aibă nevoie de pompă de circulație, prin introducerea unui gaz inert — hidrogen — în circuit. Presiunea parțială a hidrogenului, însumată cu aceea a amoniacului care se evaporă, este egală cu presiunea din condensator.

In Uniunea Sovietică se încearcă să se folosească acest principiu pentru mașinile mari.

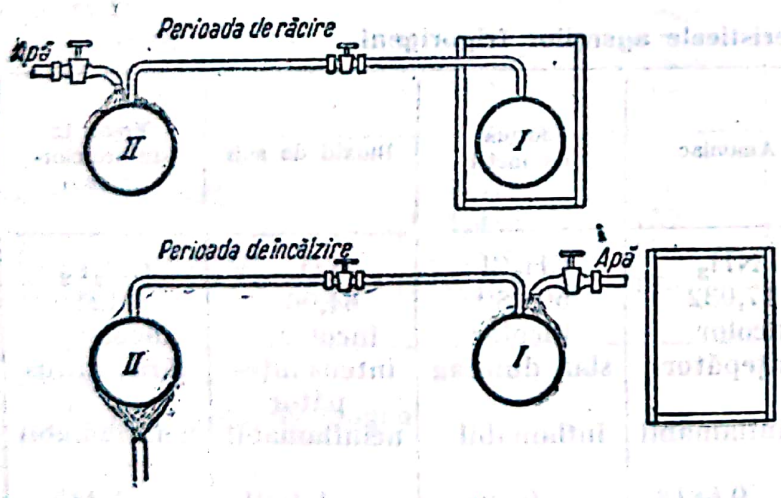


Fig. 12. Schema mașinii frigorifere de absorbție cu regim discontinuu.

6. Agenți frigorigeni

Ceeace se ia în considerație, în primul rând, la un agent frigorigen, în cazul mașinilor mijlocii și mari, este căldura mare de evaporare, astfel încât cantitatea de agent care circulă, în unitatea de timp, prin mașină, să fie mică și, în consecință, dimensiunile mașinii să rămână mici.

La mașinile casnice, din contra, sunt necesari agenți frigorigeni cu căldură mică de evaporare; altfel, compresorul ar deveni neexecutabil din cauza dimensiunilor prea mici. De exemplu, nu se poate executa un compresor pentru

un răcitor casnic de 150—200 kcal/h, cu amoniac. In acest scop se întrebuinţează bioxid de sulf, freon sau clorură de metil.

Volumul de aspiraţie necesar la diferiţi agenţi frigorigeni, la temperatura de evaporare de — 10°C, considerând pentru amoniac unitatea, devine: la CCl_2F_2 : 1,6; la CH_3Cl : 1,8; la SO_2 : 2,6.

Un agent frigorigen ideal ar trebui să fie neotrăvitor, neinflamabil şi ieftin; să aibă miros caracteristic pentru ca să fie posibilă detectarea neetanşeităţilor; să fie mai uşor sau mai greu decât uleiul, pentru ca să fie posibilă separarea acestuia din urmă. Amoniacul lichid este mai greu, iar bioxidul de sulf lichid este mai uşor decât uleiul; freonul şi clorura de metil, însă, se amestecă parţial cu uleiul.

Agentul frigorigen nu trebue să conţină apă. Soluţiile apoase ale agenţilor sunt, deobicei, corozive. Din această cauză, piesele instalaţiilor cu amoniac nu se confecţionează din aliaje de cupru. Când cantităţi mici de apă sunt prezentate în circuitul maşinii, există pericol de îngheţ şi de astupare a ventilului de reglare.

Presiunea în regimul de exploatare nu trebue să fie nici prea mare (construcţia devine grea), nici prea mică (deoarece maşina ar aspira aer şi umiditate prin presetupă).

Agentul frigorigen trebue să fie stabil din punct de vedere chimic.

Niciunul dintre agenţii întrebuinţaţi nu are toate aceste calităţi. La maşinile mijlocii şi mari se întrebuinţează mult amoniacul, deoarece este uşor de procurat, are o mare căldură de evaporare şi este ieftin.

Clorura de metil se întrebuinţează numai la maşinile mici. Freonul, nefiind toxic, a înlăturat bioxidul de sulf în instalaţiile mici şi se întrebuinţează, din ce în ce mai mult, la instalaţiile mari.

Caracteristicele agenţilor rezultă din tabelele 8 şi 9. Pentru calcul se folosesc tabelele privitoare ela vaporii saturanţi, tabelele 4, 5, 6, 7, în care se dă capacitatea volumetrică q_{ov}, în kcal/m³, şi, în primul rând, diagramele T, s şi log p, i.

Tabela 8

Caracteristicele agenţilor frigorigeni

Substanţe frigorigene	Amoniac	Clorulă de metil	Bioxid de sulf	Freon 12 (diflordiclormetan)
Formula chimică	NH_3	CH_3Cl	SO_2	CCl_2F_2
Greutatea moleculară .	17,032	50,489	64,06	121
Culoarea lichidului . . .	incolor	incolor	incolor	incolor
Mirosul	înţepător	slab dulceag	intens înţepător	fără miros
Inflamabilitatea	neinflamabil	inflamabil	neinflamabil	neinflamabil
Densitatea lichidului în raport cu apa	0,6818	0,998	1,4601	1,445
la °C	—33,35	—24,09	—10,0	+6
Densitatea gazului g/l [1]	0,7708	2,3045	2,9267	4,96
Densitatea gazului în raport cu aerul . . g/l	0,5962	1,7824	2,2636	4,18
Punctul de fierbere la 1 at °C	—33,35	—24,09	—10,0	—29,8

[1]) Densitatea gazului la 0°C şi la 760 mm col. Hg (1 Atm), afară de freon.

Tabela 8 (continuare)

Substanțe frigorigene		Amoniac	Clorură de metil	Bioxid de sulf	Freon 12 (diflordiclor metan)
Punctul de topire . . .	°C	—77,7	—91,5	—75,2	—155
Temperatura critică . .	°C	132,9	143,12	157,12	115
Presiunea critică	ata	166	65,93	81,5	41
Căldura specifică la presiune constantă	kcal/kg·grd	0,5202	0,24	0,1511	0,144
Căldura specifică la volum constant	kcal/kg·grd	0,4011	0,20	0,12	0,127
Raportul căldurilor specifice (c_c/c_v)		1,2969	1,199	1,256	1,13
Căldura de vaporizare la 0°C	kcal/kg.	300,2	97,0	91,87	37,0
Tensiunea de vapori la —10°C	ata	2,93	1,785	1,039	2,235
Tensiunea de vapori a lichidului la + 30°C	ata	11,8	6,72	4,635	7,57
Raportul dintre presiunile de lucru la + 30°C și la — 10°C		4,03	3,76	4,46	3,38

Tabela 9

Toxicitatea agenților frigorigeni

Agentul frigorigen	Volumul specific la 20°C și la 1 ata m³/kg	Omoară sau intoxică grav		
		Durata de expunere în mediu min	Concentrația	
			% volum	kg/10 m³
Bioxid de sulf	0,376	5	0,7	0,187
Amoniac	1,412	30	0,5— 0,6	0,0354— 0,041
Clorură de metil	0,476	120	2 — 2,5	0,42 — 0,525
Freon 12	0,199	120	28,5—30,4*)	14,35 —15,32

*) Prin lipsă de oxigen

MAȘINI ȘI APARATE. SISTEME DE RĂCIRE

COMPRESOARE

Timp de șase decenii s'au construit, aproape excluziv, compresoare orizontale cu dublu efect (fig. 13). Abia după 1920, principiul echicurentului a putut fi aplicat constructiv la compresorul vertical. Prin cilindrul compresorului vertical în echicurent, gazele trec numai într'o singură direcție (fig. 14).

In consecinţă, schimbul de căldură dăunător cu pereţii cilindrului este redus faţă de cel care avea loc la compresorul orizontal, iar gradul de livrare devine mai mare.

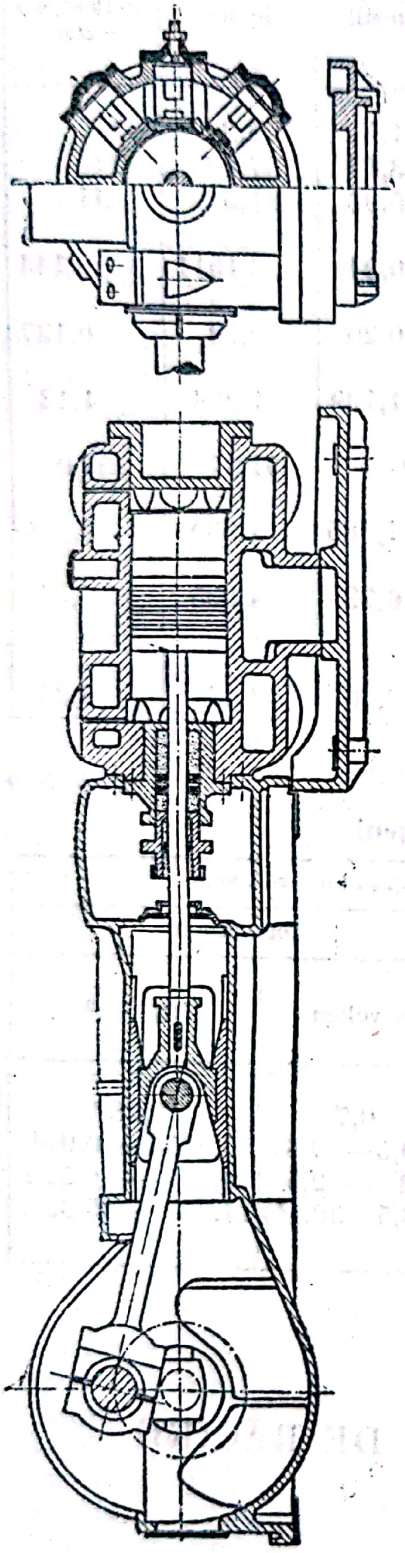


Fig. 13. Compresor orizontal.

Alte avantaje ale compresorului în echicurent constau în faptul că atât întreaga suprafaţă a pistonului, cât şi aceea a capacului, stau la dispoziţie pentru supape, care, astfel, pot avea o secţiune mai mare şi o cursă mai mică. Aceasta permite reducerea spaţiului mort.

Reducerea strangulării gazelor prin supape, cum şi posibilitatea comodă de a răci partea superioară a cilindrului, măresc randamentul indicat şi permit folosirea raţională a compresoarelor verticale la raporturi de comprimare mai ridicate decât la compresoarele orizontale.

Frecarea este redusă faţă de compresorul orizontal, deoarece pistonul nu se reazemă pe cilindru, sistemul bielă-manivelă are o greutate redusă şi pistonul lung preia uşor componenta laterală de forţă. Este posibilă, deasemenea, o bună echilibrare mecanică, în special la mai mulţi cilindri. Toate acestea măresc randamentul mecanic. Compresorul vertical în echicurent permite reducerea capacităţii prin by-passare (fig. 15).

Supapele compresoarelor frigorifere sunt acţionate prin presiunea, respectiv prin depresiunea, create prin deplasarea pistonului (supape automate). Supapa de aspiraţie este situată în piston, iar supapa de refulare, în capul fals (cap de siguranţă), care este aplicat, cu un resort puternic, pe cilindru. In cazul intrării accidentale a unui agent lichid în cilindru, resortul cedează şi permite evacuarea lichidului comprimat, ferind astfel compresorul de defectări.

Tabela 10

Valori medii pentru turaţia şi viteza pistonului

Tipul	Turaţia rot/min	Viteza medie m/s
Compresoare orizontale	100—250	1—2
Compresoare verticale în echicurent	300—900	2—4

Compresorul vertical în echicurent are greutatea şi gabaritul mai mici decât cele ale celui orizontal. Fundaţia devine mai uşoară.

Tendinţa de a atinge o cât mai mare capacitate a dus la mărirea turaţiei. Valorile medii pentru turaţia şi viteza pistonului sunt date în tabela 10.

Scanned with OKEN Scanner

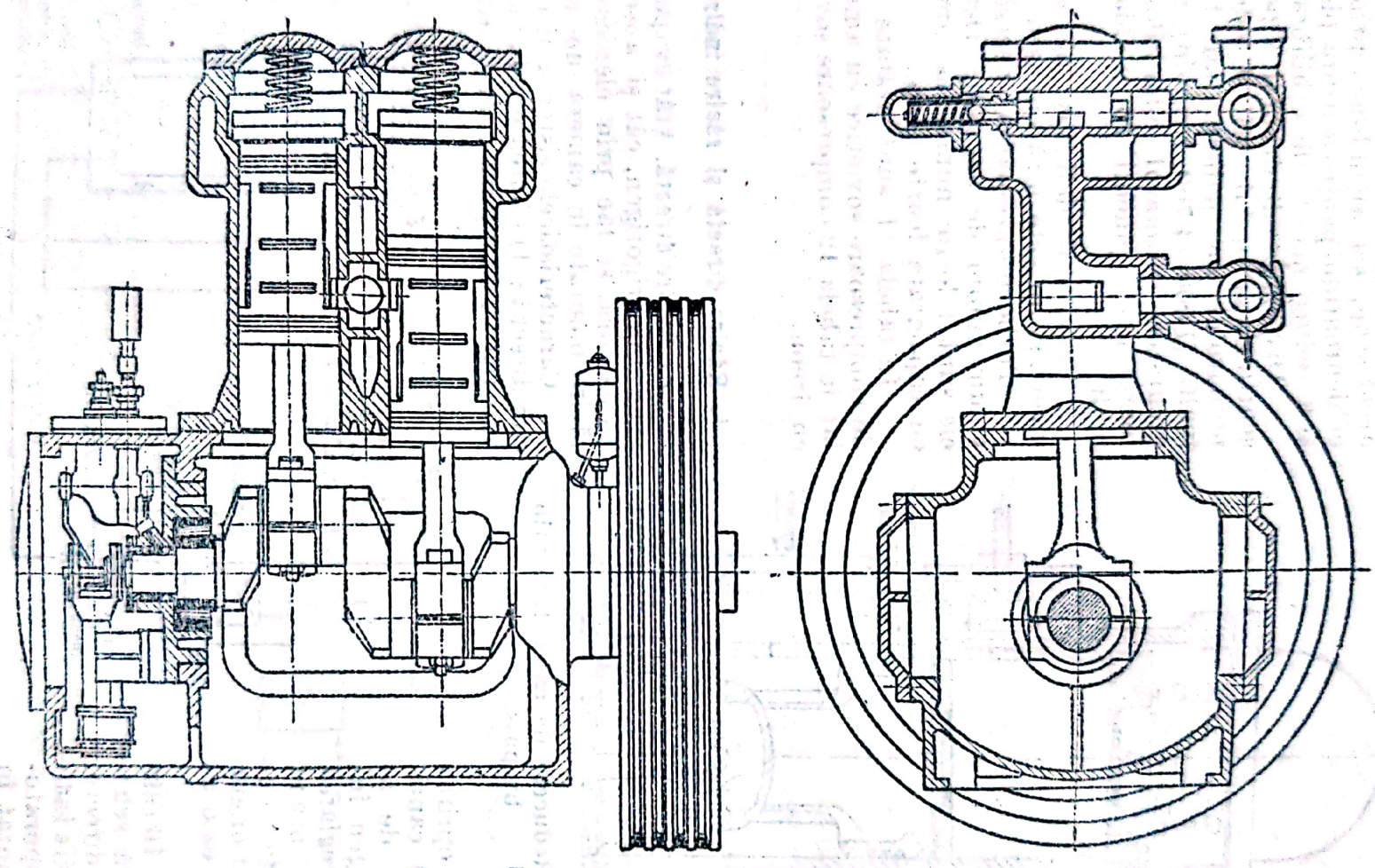


Fig. 14. Compresor vertical în echicurent.

Scanned with OKEN Scanner

In ultimul timp, constructorii se străduesc să micşoreze greutatea, gabaritul şi înălţimea compresoarelor. In acest scop, s'a abandonat principiul echicurentului pentru a uşura pistonul şi a reduce masele de echilibrat.

Dispoziţia cilindrilor în V permite scurtarea arborelui cotit şi reducerea numărului de paliere, iar turaţia înaltă (1 000—1 700 rot/min) reduce greutatea. Numărul cilindrilor este foarte mare (uneori 16 şi chiar mai mult).

Rezultatul definitiv al acestor încercări nu este încă cunoscut.

Turbocompresoarele necesită un volum minim de aspiraţie. Deaceea, ele sunt folosite numai la unităţile cu capacitate foarte mare.

In tabela 11 sunt arătate tipuri de compresoare sovietice cu amoniac, iar în tabela 12 compresoare sovietice cu freon.

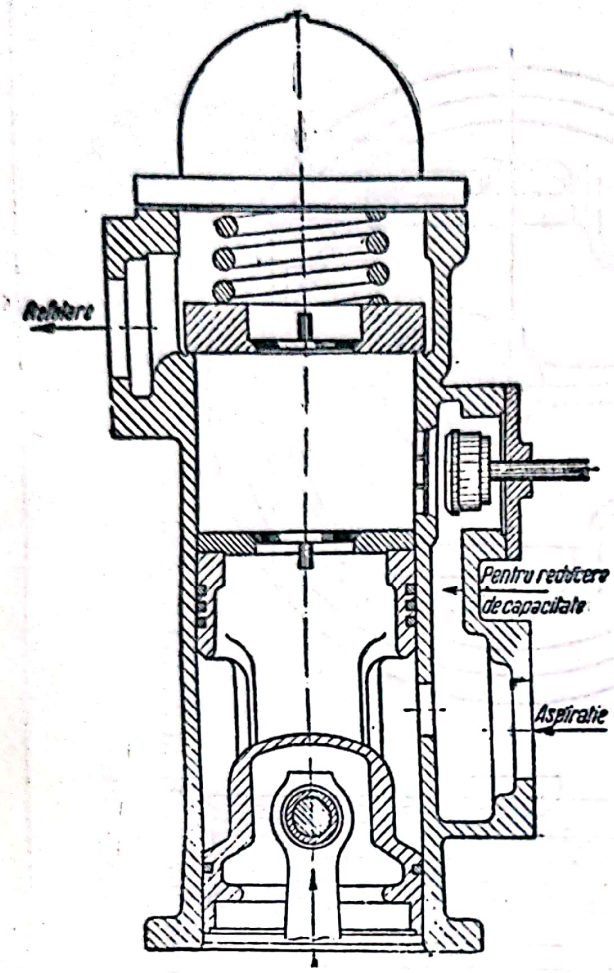


Fig. 15. Reducere de capacitate prin by-pass.

1. Răcire directă şi răcire indirectă

a) **Răcire directă.** Atât evaporarea agentului frigorigen, cât şi absorbţia de căldură, se fac prin elemente de răcire montate în camera de răcire.

Caracteristicele sistemului de răcire directă : 1) răcirea imediată după punerea în funcţiune, dar şi reîncălzirea după oprirea maşinii ; 2) cantitatea mare de agent frigorigen încărcat ; 3) reglarea instalaţiilor mari şi ramificate deservite de un singur compresor, este anevoioasă.

In fig. 16 este reprezentată schema răcirii directe.

b) **Răcire indirectă.** Evaporatorul este montat în răcitorul de saramură, sau face parte integrantă din răcitor. Saramura, răcită în răcitorul de saramură, este pompată prin elementele de răcire

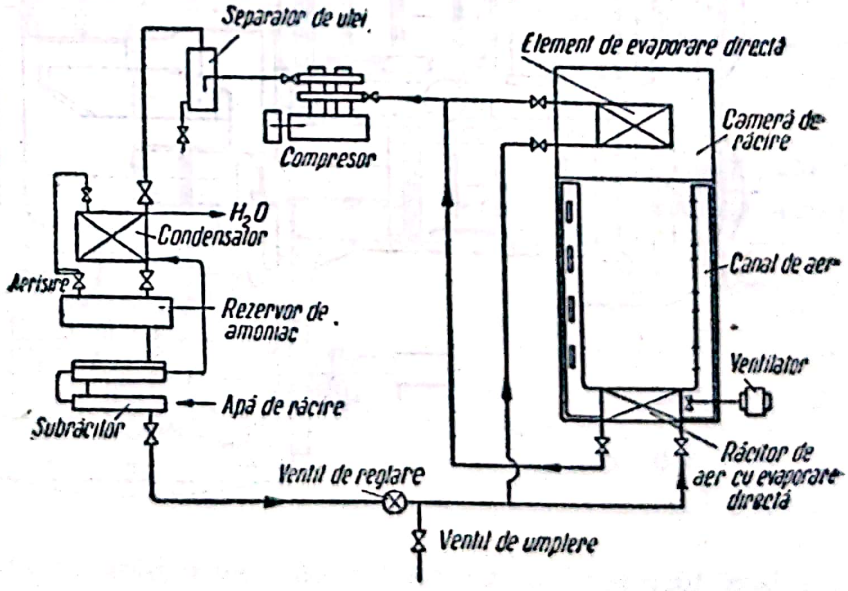


Fig. 16. Schema răcirii directe.

Tabela 11

Compresoare sovietice de amoniac

Marca	Tipul	Numărul cilindrilor	Cursa mm	Diametrul mm	Turația rot/min	Volumul aspirat m³/h	Capacitatea kcal/h la − 10°C	Capacitatea kcal/h la − 15°C
3AG	Orizontal	1	550	450	167	1 708,8	800 000	600 000
4AG	Orizontal	2	550	450	167	3 417,7	1 600 000	1 200 000
2Ay-8	y	2	80	80	500	24,3	10 000	8 000
					720	35,0	16 000	12 000
					960	46,5	20 000	16 000
4Ay-8	y	4	80	80	720	70,0	30 000	24 000
					960	93,0	40 000	32 000
2AB-15	Vertical	2	140	150	480	142,5	65 000	50 000
					720	214,0	100 000	75 000
4AY-15	y	4	140	150	480	285,0	130 000	100 000
					720	428,0	200 000	150 000
2AB-27	Vertical	2	250	270	360	618,0	300 000	225 000
					480	824,0	400 000	300 000

montate în camera de răcire (fig. 17). Saramura are rolul unui intermediar care transmite frigul.

Caracteristicele răcirii cu saramură sunt : 1) instalația de amoniac rămâne în sala de mașini ; 2) posibilitatea de a acumula frig, construind bazinul răcitorului destul de mare ; 3) compresorul lucrează asupra evaporatorului întreg ; 4) reglarea instalațiilor ramificate se face ușor.

Ca saramură se întrebuințează, deobicei, soluții apoase de clorură de sodiu și de clorură de calciu. Concentrația saramurii trebue să fie atât de mare, încât punctul ei de congelare să fie cu 5 — 10°C sub temperatura de exploatare a saramurii.

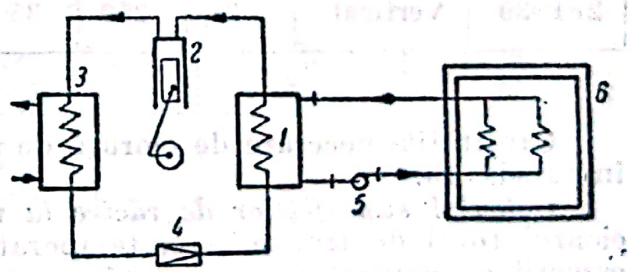


Fig. 17. Schema răcirii indirecte :

1 — evaporator sau răcitor de saramură ; *2* — compresor ; *3* — condensator ; *4* — ventil de reglare ; *5* — pompa de saramură ; *6* — cameră de răcire. *1 2 3 4* — circuit de agent frigorifer ; *1 5 6 1* — circuit de saramură.

Punctul eutectic limitează utilizarea soluției de clorură de sodiu la — 21,2°C, și a soluției de clorură de calciu la — 55°C. Pentru a preveni coroziunile, saramura trebue să fie alcalină, fără aer și fără nomol.

Tabela 12

Compresoare sovietice de freon

Marca	Tipul	Numărul cilindrilor	Cursa mm	Diametrul mm	Turaţia rot/min	Volumul aspirat m³/h	Capacitatea kcal/h	
							la + 5°C	la − 15°C
2FB-4	Vertical	2	30	40	600 800	2,71 3,62	1 100 1 500	500 700
2FB-5	Vertical	2	40	50	600 800	5,65 7,55	2 200 3 000	1 100 1 500
2FB-6,5	Vertical	2	50	65	600 800	11,9 15,9	5 000 6 500	2 500 3 200
2FY-10	y	2	80	100	500 720 960	38,0 54,3 72,5	15 000 20 000 30 000	7 500 10 000 15 000
4FY-10	Y	4	80	100	720 960	108,6 145,0	40 000 60 000	20 000 30 000
2FB-19	Vertical	2	140	190	480 720	228,0 342,0	100 000 150 000	50 000 75 000
4FY-19	Y	4	140	190	480 720	450,0 685,0	200 000 300 000	100 000 150 000
2FB-39	Vertical	2	250	350	360 480	1 038 1 385	450 000 600 000	225 000 300 000

Cantităţile necesare de clorură de sodiu şi de clorură de calciu sunt date în tabela 13.

Calculul suprafeţelor de răcire la răcirea indirectă. Cunoscându-se coeficientul total de transmitere, temperatura saramurii precum şi temperatura camerii de capacitate cunoscută, se poate calcula suprafaţa de răcire.

Exemplul 4. Temperatura camerei + 2°C. Temperatura saramurii — 12°C. Capacitatea camerei 2 000 kcal/h. Răcire lentă (fără ventilator). Suprafaţa necesară la răcirea cu saramură:

$$S = \frac{2\,000}{[2-(-12)]\cdot 18} = 7{,}92 \sim 8 \text{ m}^2$$

In tabela 14 sunt daţi coeficienţii totali de transmitere, la răcirea cu saramură.

Tabela 13

Soluții de clorură de sodiu și de clorură de calciu

	Punctul de congelare °C	Greutatea specifică	Sare anhidră în soluție %	Sare anhidră în 100 părți apă
NaCl	−10,4	1,10	13,6	15,7
	−13,2	1,12	16,2	19,3
	−16,2	1,14	18,8	23,1
	−19,4	1,16	21,2	26,9
	−21,2	1,17	22,4	29,0
	−17,3	1,18	23,7	31,1
$CaCl_2$	−11,4	1,14	15,8	18,8
	−12,7	1,15	16,8	20,2
	−17,4	1,18	19,9	24,9
	−21,2	1,20	21,9	28,0
	−25,7	1,22	23,8	31,2
	−31,2	1,24	25,7	34,6
	−38,6	1,26	27,5	37,9
	−50,1	1,28	29,4	41,6
	−55,0	1,286	29,9	42,7
	−41,6	1,30	31,2	45,4

Tabela 14

Coeficienții totali de transmitere k, în kcal/m²·h·grd, la răcirea cu saramură

Felul țevii	Temperatura camerei	Fără ventilator	Cu ventilator
Țeavă netedă	Peste 0°C	18	25
	Sub 0°C	14	20
Țeavă cu aripioare	Peste 0°C	8	13
	Sub 0°C	6	10

EVAPORATOARE ȘI CONDENSATOARE

Evaporatoarele și condensatoarele sunt aparate schimbătoare de căldură. Coeficienții de transmitere indicați mai jos sunt valori practice care țin seamă de murdărirea inevitabilă a suprafețelor cu ulei, piatră de apă, nomol, etc.

Eficacitatea suprafețelor de transmitere necesită o construcție care să permită, pentru condensatoare, scurgerea imediată a condensatului și, pentru evaporatoare, eliminarea vaporilor pe drumul cel mai scurt. Această condiție nu a fost satisfăcută de primul tip (așa numitul *condensator*, respectiv *evaporator imersat*). Condensatorul era constituit dintr'o serpentină circulară, imersată într'un bazin, prin care circula apa de răcire, iar evaporatorul, dintr'o

Scanned with OKEN Scanner

serpentină imersată într'un bazin prin care circula saramura (fig. 18). Coeficientul total de transmitere $k = 200$ kcal/m²·h·grd era mic și impunea suprafețe mari și costisitoare. In prezent, acest tip este rareori folosit (de exemplu, la răcitoarele pentru apa de băut).

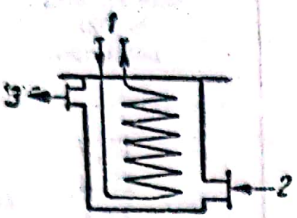


Fig. 18. Schema unui evaporator sau condensator imersat:
1 – intrarea și ieșirea agentului frigorigen; 2 – intrarea apei, respectiv a saramurii; 3 – ieșirea apei, respectiv a saramurii.

Afară de felul construcției, mărirea vitezei aerului, a apei și a saramurii măresc, deasemenea, coeficientul de transmitere. Limitarea vitezei este determinată de creșterea pierderilor de sarcină.

1. Evaporatoare

a) **Evaporatoare pentru răcire directă.** Aceste evaporatoare sunt de construcție simplă.

α) Elementele de răcire sunt serpentine de diferite forme, care se montează pe tavanul și pe pereții camerei de răcire.

β) La răcitoarele de aer cu o viteză a aerului de 2—3 m/s, coeficientul de transmitere $k = 25$ kcal/m²·h·grd

b) **Evaporatoare pentru răcirea saramurii (răcitoare de saramură).** Se folosesc mai multe tipuri de asemenea evaporatoare.

α) Evaporator intensiv Linde (v. fig. 19) cu $k = 500 - 600$ kcal/m²·h·grd, la o viteză a saramurii de 0,3 m/s.

β) Evaporator multitubular la care $k = 300 - 400$ kcal/m²·h·grd, la o viteză a saramurii de 0,75 — 2,5 m/s.

Coeficientul k al evaporatoarelor se mărește, dacă suprafețele lui sunt atinse continuu de agentul lichid (așa numitul regim înnecat al evaporatorului).

Tabela 15

Coeficienții totali de transmitere k, în kcal/m²·h·grd, pentru elementele de răcire cu evaporare directă

Felul țevii	Temperatura camerei	Fără ventilator	Cu ventilator
Țeavă netedă	Peste 0°C	16	20
	Sub 0°C	12	16
Țeavă cu aripioare	Peste 0°C	7	11
	Sub 0°C	5	8

2. Condensatoare

Cele mai obișnuite condensatoare folosite sunt:

α) *Condensatorul în contracurent cu țevi duble* (fig. 20) cu $k = 600 - 700$ kcal/m²·h·grd, prezintă o subrăcire eficace din cauza contracurentului.

β) *Condensator multitubular* (fig. 21) cu $k = 650 - 750$ kcal/m²·h·grd.

La condensatoarele în contracurent și multitubulare, absorbția de căldură se face prin căldura sensibilă a apei. Consumul de apă la condensatoare se calculează pentru o diferență de temperatură a apei, la intrare și la ieșire.

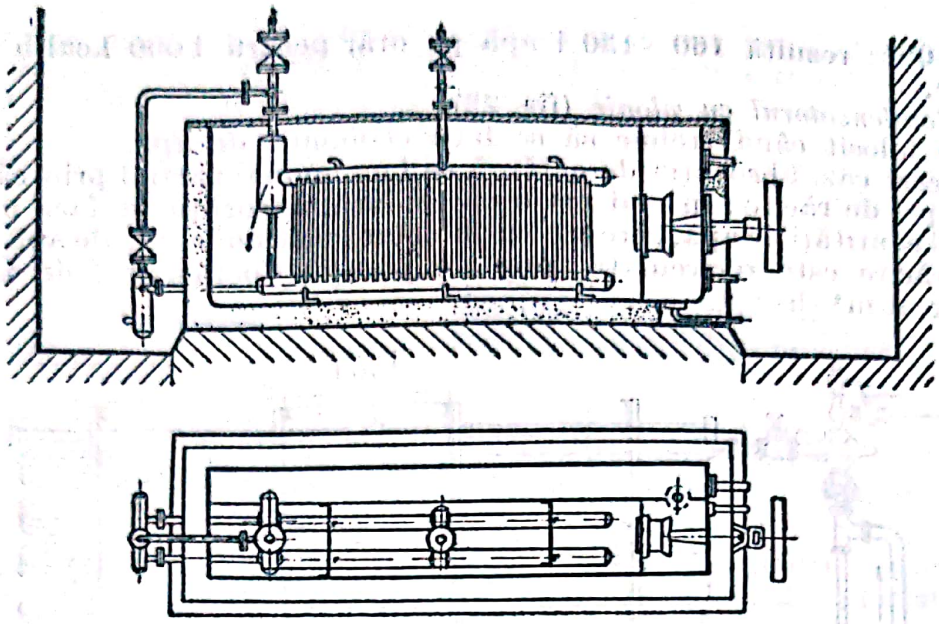


Fig. 19. Evaporator intensiv Linde.

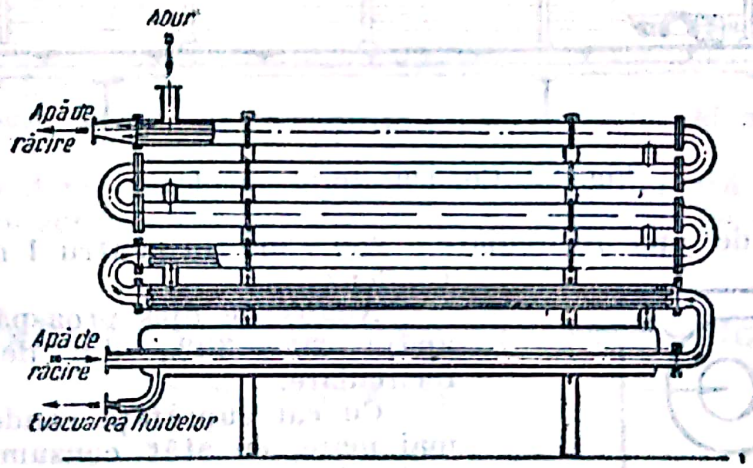


Fig. 20. Condensator în contracurent.

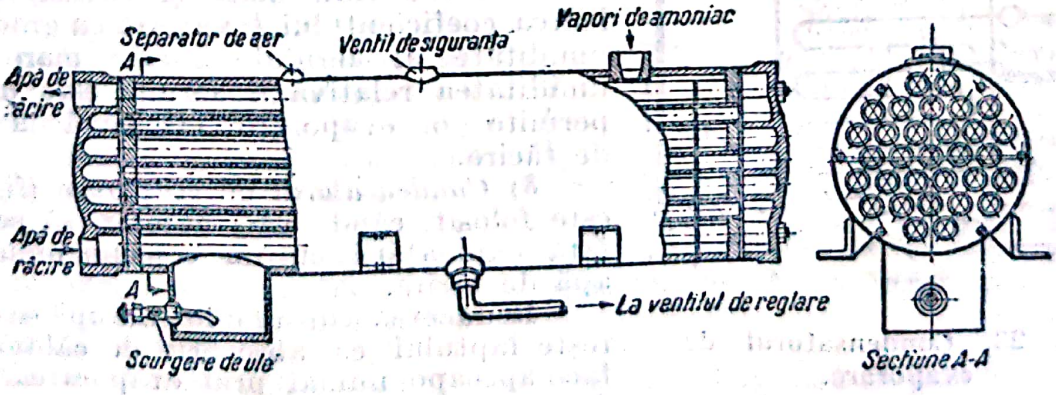


Fig. 21. Condensator multitubular.

de 8 — 10°C; rezultă 160—130 l apă pe oră, pentru 1 000 kcal/h capacitate de răcire.

γ) *Condensatorul cu ploaie* (fig. 22).

Este folosit când trebue să se facă economie de apă.

In acest caz, absorbţia de căldură se face numai parţial prin căldura sensibilă a apei de răcire; în mai mare parte, însă, absorbţia se face prin vaporizarea unei cantităţi de apă, care trebue înlocuită prin adăugire de apă proaspătă. Apa de răcire este recirculată printr'o pompă. Coeficientul de transmitere $k = 250$ kcal/m² · h · grd.

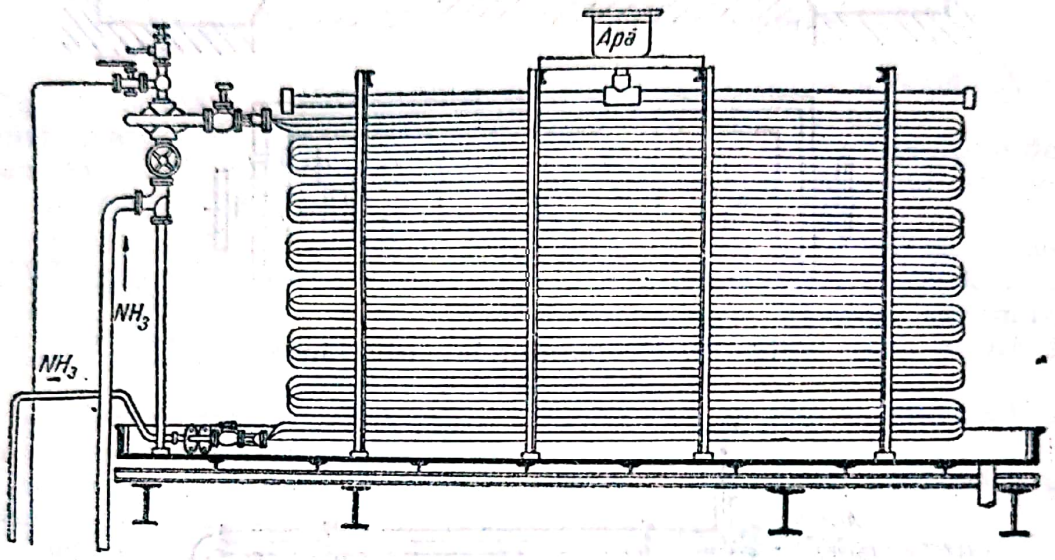


Fig. 22. Condensatorul cu ploaie.

Cantitatea de apă recirculată: 250—300 l/h pentru 1 m² suprafaţă de condensator.

Adaus de apă proaspătă (consum de apă): 20 — 30% din debitul apei de recirculare.

Cu cât suprafaţa condensatorului este mai mare, cu atât consumul de apă este mai mic.

Din cauza valorii mici a lui k, condensatorul devine mare şi costisitor. Valoarea coeficientului k variază cu gradul de umiditate al aerului; k este mare dacă umiditatea relativă a aerului este mică şi permite o evaporare intensivă a apei de răcire.

δ) *Condensatorul de evaporare* (fig. 23) este folosit când este necesar să se facă faţă exploatării cu un consum minim de apă de răcire.

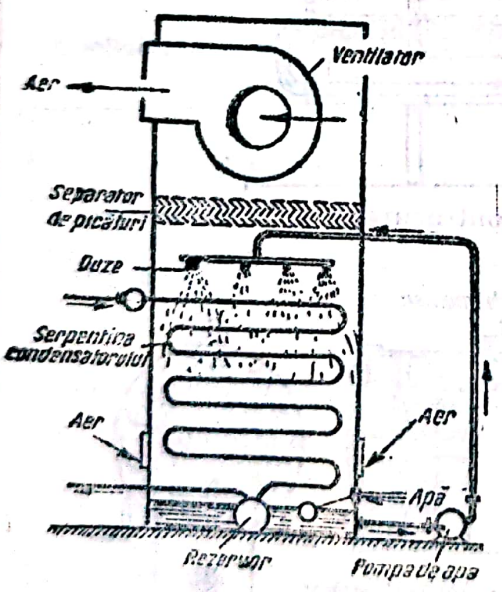


Fig. 23. Condensatorul de evaporare.

Reducerea consumului de apă se datoreşte faptului că absorbţia de căldură se face aproape numai prin evaporarea apei. Apa pulverizată prin duze, umezeşte suprafaţa exterioară de răcire a condensatorului. Pentru 1 000 kcal/h capacitate de condensator, cantitatea de apă de circulaţie variază între 60 şi 300 l/h,

de 8 — 10°C; rezultă 160—130 l apă pe oră, pentru 1 000 kcal/h capacitate de răcire.

γ) *Condensatorul cu ploaie* (fig. 22).

Este folosit când trebue să se facă economie de apă.

In acest caz, absorbţia de căldură se face numai parţial prin căldura sensibilă a apei de răcire; în mai mare parte, însă, absorbţia se face prin vaporizarea unei cantităţi de apă, care trebue înlocuită prin adăugire de apă proaspătă. Apa de răcire este recirculată printr'o pompă. Coeficientul de transmitere $k = 250$ kcal/m² · h · grd.

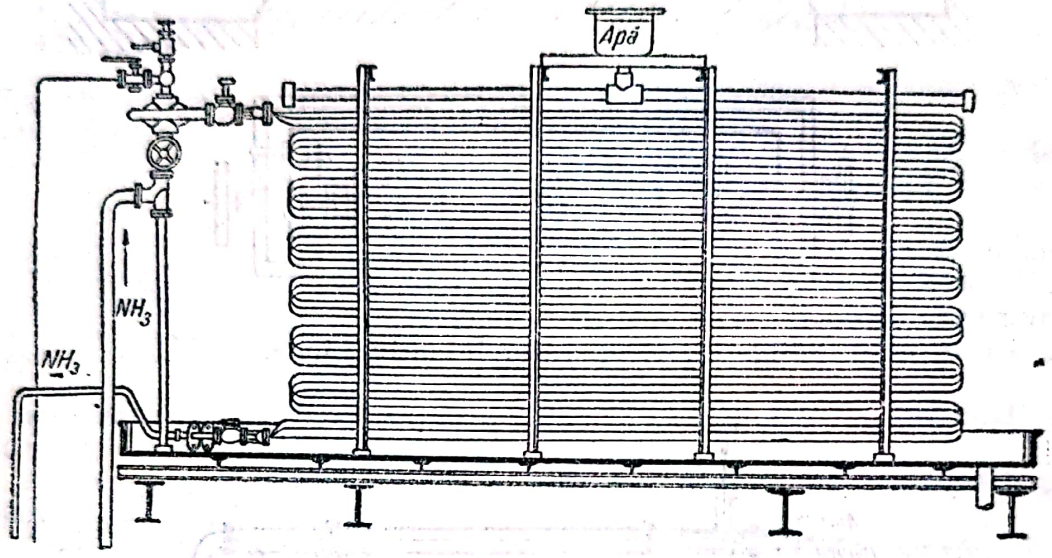


Fig. 22. Condensatorul cu ploaie.

Cantitatea de apă recirculată: 250—300 l/h pentru 1 m² suprafaţă de condensator.

Adaus de apă proaspătă (consum de apă): 20 — 30% din debitul apei de recirculare.

Cu cât suprafaţa condensatorului este mai mare, cu atât consumul de apă este mai mic.

Din cauza valorii mici a lui k, condensatorul devine mare şi costisitor. Valoarea coeficientului k variază cu gradul de umiditate al aerului; k este mare dacă umiditatea relativă a aerului este mică şi permite o evaporare intensivă a apei de răcire.

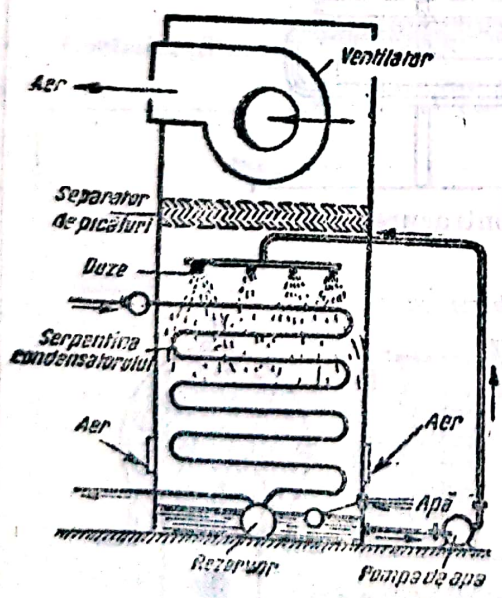


Fig. 23. Condensatorul de evaporare.

δ) *Condensatorul de evaporare* (fig. 23) este folosit când este necesar să se facă faţă exploatării cu un consum minim de apă de răcire.

Reducerea consumului de apă se datoreşte faptului că absorbţia de căldură se face aproape numai prin evaporarea apei. Apa pulverizată prin duze, umezeşte suprafaţa exterioară de răcire a condensatorului. Pentru 1 000 kcal/h capacitate de condensator, cantitatea de apă de circulaţie variază între 60 şi 300 l/h,

consumul de apă între 5 şi 10 l/h, iar cantitatea de aer între 75 şi 150 m³/h, la viteze de aer de 1,6 — 4 m/s. Coeficientul de transmitere este

k = 300 — 600 kcal/m²·h·grd la ţevi netede;

k = 60 — 150 kcal/m²·h·grd la ţevi cu aripioare.

Diferenţa dintre temperatura medie a apei şi temperatura de condensare este de 4 — 7°C, iar consumul de forţă de 0,03 kW pentru 1 000 kcal/h.

Condensatoare pentru maşini mici. Condensatoarele pentru maşini mici sunt de diferite tipuri.

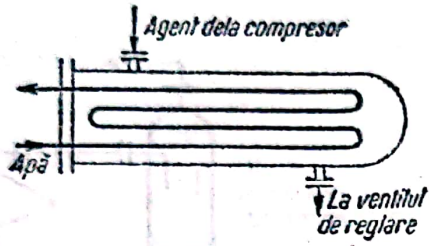


Fig. 24. Condensator pentru maşini mici, cu răcire cu apă.

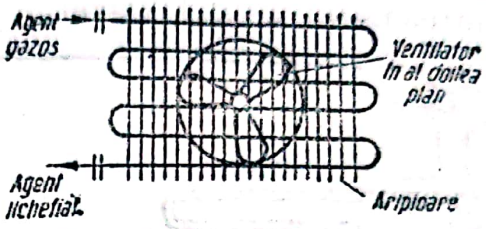


Fig. 25. Condensator pentru maşini mici, cu răcire prin circulaţie forţată de aer.

α) *Condensatoare răcite cu apă* (fig. 24). Apa circulă printr'o serpentină. Coeficientul de transmitere, este funcţie de viteza apei: k = 600 — 1 000 kcal/m²·h·grd.

β) *Condensatoare răcite cu circulaţie forţată de aer* (fig. 25). Viteza aerului 1—3 m/s; k = 30 kcal/m²·h·grd.

γ) *Condensatoare răcite cu aer prin convecţie naturală* au k = 3 — 4 kcal/m²·h·grd.

La răcirea condensatoarelor cu aer se admite o diferenţă de 15°C între temperatura de condensare şi temperatura medie a aerului de răcire.

APARATE AUXILIARE NECESARE UNEI INSTALAŢII FRIGORIFERE

1. Ventilele de reglare

Ventilele de reglare folosite în instalaţii frigorifere sunt de două feluri: de mână sau automate. La cele automate se deosebesc:

a) Plutitorul de joasă presiune (fig. 26), (plutitorul pluteşte pe lichid de joasă presiune) menţine nivelul agentului lichid în evaporator, asigurând astfel regimul înnecat al evaporatorului (v. Evaporatoare).

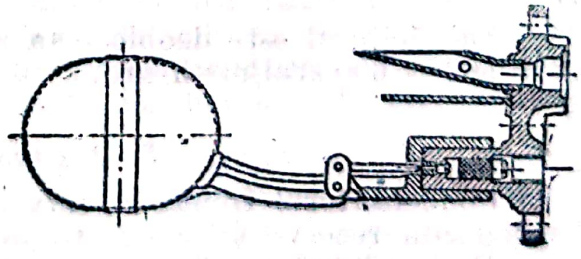


Fig. 26. Plutitor de joasă presiune.

b) Plutitorul de înaltă presiune pluteşte pe lichid la presiunea condensatorului. Se montează numai la instalaţiile cu un singur compresor şi cu un singur sau cu două evaporatoare în serie. Pentru buna lui funcţionare este necesară o umplere exactă cu agent frigorigen.

c) Valva termostatică de expansiune (fig. 27). Reglarea se produce prin existenţa unei diferenţe între temperatura ţevii de aspiraţie şi temperatura în evaporatorul propriu zis. Deobicei, această diferenţă (supraîncălzirea) se alege de 5°C.

Bulbul *a*, conducta *b* și compartimentul *c* deasupra diafragmei, sunt umplute cu agent frigorigen. Dacă diferența devine mai mare decât 5°C, vaporii în conducta de aspirație sunt prea calzi și evaporatorul capătă prea puțin lichid. In urma dilatării agentului frigorigen în bulbul *a*, membrana *d* este presată în jos și deschide ventilul de reglare *v*. Contrariul se întâmplă dacă supraîncălzirea este mai mică decât 5°C.

Valva termostatică este cel mai răspândit ventil de reglare. Automatizarea unei instalații frigorifere cu mai multe camere a devenit posibilă abia după introducerea acestei valve.

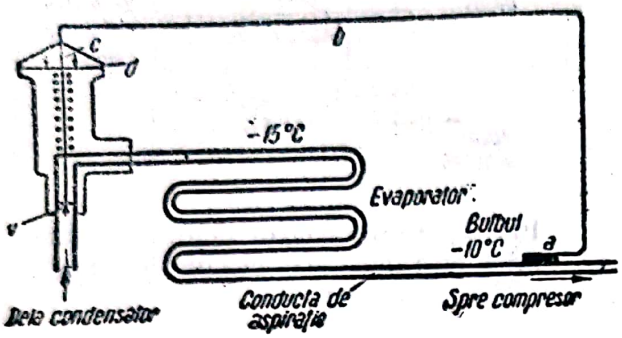


Fig. 27. Valva termostatică de expansiune.

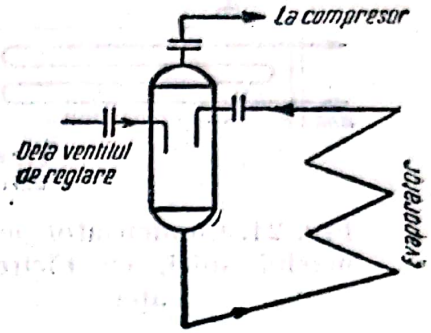


Fig. 28. Separator de lichid.

2. Separatorul de ulei

Separatorul de ulei se montează între compresor și condensator și servește pentru separarea uleiului aflat în suspensie în agentul frigorigen supraîncălzit, după principiul schimbării de viteză și de direcție. Separarea este mai sigură dacă separatorul este răcit cu apă. Un mijloc mai eficace dar mai complicat de separare constă în trecerea gazelor refulate prin amoniac lichid.

3. Separatorul de lichid

Separatorul de lichid (fig. 28) separă agentul frigorigen lichid, antrenat de vapori, pentru a împiedica intrarea lichidului în compresor. Intrarea lichidului în compresor produce „lovituri de berbec".

4. Subrăcitorul

Subrăcitorul este deobicei un aparat în contracurent, și are coeficientul $k = 500 - 600$ kcal/m²·h·grd.

5. Rezervorul de amoniac

Condensatorul trebue să servească numai pentru lichefiere și nu pentru a depozita rezerva de agent frigorigen necesară unei bune exploatări.

Volumul rezervorului trebue să fie atât de mare, încât toată încărcătura de agent frigorigen să poată fi conținută în evaporator și în rezervor, sau în condensator și în rezervor.

6. Aparatul de desaerare

Acesta se montează pe rezervor. Aerul și gazele străine în circuit, mărese presiunea de condensare și, deci, consumul de forță.

AUTOMATIZAREA MAȘINILOR FRIGORIFERE

Instalațiile mici sunt automatizate, în primul rând, pentru a le face independente de personalul de exploatare; instalațiile mari, pentru menținerea unei temperaturi cât mai constante la variații de sarcină. Automatizarea se mai face, la mașinile mari cum și la cele mici, pentru a le feri de defectări la suprasarcină.

Automatizarea se face prin:

a) Dispozitive pentru controlul și reglarea cantității de agent frigorigen; din acestea fac parte plutitorul de joasă și de înaltă presiune, cum și valva termostatică.

b) Dispozitive pentru pornirea și oprirea automată a compresorului în funcție de temperatura camerei de răcire, prin termostat de cameră, sau în funcție de presiunile limitate de aspirație prin presiune (barostat).

Dispozitivul de oprire al compresorului, în caz de lipsă de apă, lucrează prin barostat de suprapresiune, iar reglarea cantității de apă, în funcție de presiunea condensatorului, se face printr'un ventil automat de apă.

Dacă ventilul de apă se leagă cu contact electric, el poate îndeplini ambele funcțiuni (reglarea cantității de apă și oprirea în caz de lipsă de apă).

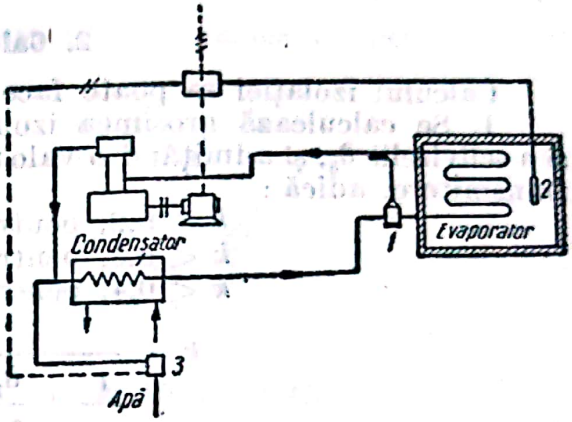


Fig. 29. Schema unei instalații frigorifere cu valvă termostatică:
1 — valvă termostatică; *2* — termostat de cameră; *3* — ventil automat de apă.

c) Reglarea cantității de saramură în funcție de temperatura camerei printr'un ventil solenoid, care are numai două poziții: deschis sau închis (reglare prin tot sau nimic). O reglare cantitativă, prin poziții intermediare ale ventilului, se obține printr'un ventil cu servomotor.

In fig. 29 se arată schema unei instalații frigorifere cu valvă termostatică.

PROIECTAREA

IZOLAȚIA

Pătrunderea căldurii prin pereții camerelor frigorifere mărește sarcina instalației și trebue, pe cât se poate, redusă. Se izolează camerele frigorifere, răcitoarele de saramură, generatoarele de ghiață, conductele de aspirație, de injectare, de saramură, separatoarele de lichid, buteliile de presiune intermediare.

Cel mai folosit izolant, pluta expandată, are, afară de coeficientul mic de conductivitate $\lambda = 0{,}035 - 0{,}045$, o mare rezistență și o mare impermeabilitate față de vaporii de apă. Un metru cub de plută expandată conține 110—120 kg plută brută și 60 kg bitum. Se folosesc plăci de plută de $0{,}5 \times 1$ m, cu grosimea de 4, 6, 8, 10, 12 cm sau cochilii de plută pentru izolarea țevilor, cu lungimea de 0,5 m și cu grosimea de 4, 5, 6 cm.

Modul de aplicare a izolației

a) **Pardoseala.** Deasupra betonului de egalizare, se așează izolația hidrofugă (dacă este necesară) și stratul de plută, aplicat cu bitum; rosturile se chituesc cu chit de rumeguș de plută și bitum. Greutatea chitului este de

1—3 kg/m la un rând, și de 5 kg/m la două rânduri de plută ; deasupra se întinde betonul de egalizare.

b) **Pe pereți și pe tavan.** Se aplică o tencuială cu mortar de ciment. După ce s'a uscat bine (timp de aproximativ două săptămâni) se aplică un strat de bitum, pentru a feri izolația de pătrunderea umidității din exterior. Pluta (de preferință, două straturi cu rosturi decalate) se lipește cu smoală, iar rosturile se chituesc. Deasupra se fixează un rabiț pentru a susține tencuiala de ciment. Fixarea plutei pe tavan se face prin „mustăți" (la distanța de 0,5 cm) sau, mai bine, prin șipci de lemn în formă de coadă de rândunică, așezate în planșeul de beton.

2. Calculul izolației

Calculul izolației se poate face în două moduri :

1. Se calculează grosimea izolației δ_2, cunoscând grosimea peretelui δ_1 și a scliviselii δ_3, și admițând o valoare limitativă pentru coeficientul total de transmitere, adică :

$k \leq 0{,}2$, pentru camerele de congelare ;
$k < 0{,}3$, pentru camera de răcire ;
$k < 0{,}4$, pentru anticamere ;

$$k = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_1} + \frac{\delta_1}{\lambda_1} + \frac{\delta_2}{\lambda_2} + \frac{\delta_3}{\lambda_3} + \frac{1}{\alpha_2}}$$

unde :

$\alpha_1 = 25$ kcal/m²·h·grd, pentru peretele exterior (vânt) ;
$\alpha_2 = 7$ kcal/m²·h·grd, pentru peretele interior ;
$\delta_1, \delta_2, \delta_3$ — grosimea zidului exterior, a plutei și a scliviselii, în m ;
$\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ — coeficienții de conductivitate ai straturilor respective, în kcal/m·h·grd.

Se consideră pentru plută $\lambda = 0{,}04$; pentru beton $\lambda = 1{,}3$; pentru cărămidă $\lambda = 0{,}75$; pentru tencuială $\lambda = 0{,}75$.

2. Este mai practic, însă, să se admită, pentru întreaga instalație, o anumită pierdere de căldură pe oră și pe metru pătrat, să se calculeze coeficientul k, și să se caute grosimea izolației corespunzătoare în tabela 16.

Se recomandă $k\Delta t = 8 - 11$ kcal/m²·h.

Tabela 16

Coeficientul total de transmitere k, în kcal/m²·h·grd, al peretelui izolat

Grosimea izolației cm	Grosimea peretelui de cărămidă cm						
	6,5	12	25	38	51	64	77
3	1,15	1,06	0,90	0,78	0,68	0,61	0,56
4	0,94	0,88	0,76	0,68	0,60	0,54	0,50
5	0,78	0,74	0,66	0,59	0,54	0,49	0,45
6	0,68	0,65	0,58	0,53	0,48	0,44	0,41
8	0,53	0,51	0,47	0,44	0,40	0,38	0,36
10	0,44	0,42	0,40	0,37	0,35	0,33	0,31
12	0,37	0,36	0,34	0,32	0,31	0,29	0,28
14	0,33	0,32	0,30	0,29	0,27	0,26	0,25
16	0,29	0,28	0,27	0,26	0,25	0,24	0,23
20	0,23	0,23	0,22	0,21	0,21	0,20	0,19
24	0,20	0,19	0,19	0,18	0,18	0,17	0,17

Scanned with OKEN Scanner

Exemplu. Temperatura exterioară 30°C; temperatura camerei — 20°C; $k\Delta t = 10$; $k = \frac{10}{50} = 0{,}20$.

Pentru un perete de 38 cm și o izolație de 20 cm plută, din tabela 16 rezultă $k = 0{,}21$, iar calculul de transmitere se face înmulțind suprafețele camerelor cu $k\Delta t = 0{,}21 \cdot 50 = 10{,}5$ kcal/m²·h.

Grosimile obișnuite pentru izolații

Pentru izolație, se folosește deobicei plută de următoarele grosimi:
Camere frigorifere:

temperatura °C,	grosimea plutei cm
0 — 4	10 — 20
— 15	20
— 30	24 — 30

Conducte de aspirație:

temperatura t_{ev} °C	grosimea plutei cm
— 10 ... — 12	5 — 6
— 25	2 × 4
— 40	2 × 5, respectiv 2 × 6

Exemplu de calcul al unei instalații frigorifere

Să se calculeze o cameră frigoriferă pentru carne.
Capacitatea: 10 000 kg.
Introducere zilnică (rulaj): 2 500 kg.
Temperatura camerei: 0°C.
Temperatura exterioară: 25°C.
Umiditatea relativă a aerului exterior: 60%, a aerului în camera frigoriferă: 85%.
Incărcarea: 250 kg/m², incluziv spațiul pentru circulație.
Suprafața necesară: 10 000/250 = 40 m².
Dimensiunile camerei: 8 × 5 × 3 m.
a) Transmiterea (v. „Izolații"):
Suprafața camerei:

$$2\,(8 \cdot 5) + (8 \cdot 3) + (5 \cdot 3) = 158 \text{ m}^2.$$

Se alege $k\Delta t = 10$ kcal/m²·h.
Pierderea prin transmitere: $10 \cdot 158 \cdot 24 = 37\,920$ kcal/24 h.
b) Răcirea cărnii:

$$2\,500\,(25 - 0) \cdot 0{,}6 = 37\,500 \text{ kcal/24 h.}$$

c) Răcirea și uscarea aerului:
Reînnoirea aerului: de șase ori pe zi.
Volum = 8 × 5 × 3 = 120 m³

$$120 \times 6 = 720 \text{ m}^3\text{/24 h.}$$

Aerul saturat conține, la 25°C, 22,87 g vapori de apă pe 1 m³, iar la 0°C, 4,87 g.
Uscarea aerului reînnoit necesită:

$$720\,(22{,}87 \cdot 0{,}6 - 4{,}87 \cdot 0{,}85) \cdot 0{,}61 = 4\,200 \text{ kcal/24 h.}$$

Scanned with OKEN Scanner

Răcirea aerului :

$$720\ (25 - 0) \cdot 0{,}31 = 5\ 590 \text{ kcal/24 h.}$$

Total : 4 200 + 5 590 = 9 790 kcal/24 h.

d) Echivalentul termic al lucrului ventilatorului :

Puterea motorului 0,5 kW :

$$0{,}5 \cdot 860 \cdot 24 = 10\ 300 \text{ kcal/24 h.}$$

e) Căldura desvoltată prin iluminat 400 W, timp de patru ore pe zi :

$$0{,}4 \cdot 860 \cdot 4 = 1\ 400 \text{ kcal/24 h.}$$

f) Căldura desvoltată de persoanele de serviciu :

200 kcal/om·h ; două persoane în patru ore pe zi : $200 \cdot 4 \cdot 2 = 1\ 600$ kcal/24 h.

Totalizare :

$$37\ 920 + 37\ 500 + 9\ 790 + 10\ 300 + 1\ 400 + 1\ 600 = 98\ 420 \text{ kcal/24 h.}$$

Capacitatea necesară a maşinii frigorifere în timp de 16 ore de exploatare :

$$\frac{98\ 420}{16} = 6\ 100 \text{ kcal/h.}$$

După calculul frigotehnic şi după determinarea mărimii maşinilor, se alege sistemul de răcire ; răcire directă, răcire indirectă, mixtă, cu circulaţie forţată sau lentă de aer. Se procedează la dimensionarea elementelor de răcire şi a condensatorului.

a) **Calculul conductelor de amoniac.** Dacă instalaţia este mare şi ramificată trebue să se ţină seamă şi de pierderile de sarcină.

In cazul în care conductele nu sunt prea lungi, este suficient să se dimensioneze conductele astfel, încât fluidul frigorigen să nu depăşească anumite viteze :

Pentru amoniac :

conducta de aspiraţie .... 12—20 m/s ;
conducta de refulare .... 15—25 m/s ;
conducta de lichid .... 0,5—1,5 m/s.

Pierderea de sarcină în conducta de refulare măreşte presiunea în condensator ; pierderea de sarcină în conducta de lichid schimbă regimul ventilului de reglare ; pierderea în conducta de aspiraţie este cea mai dăunătoare. Prin micşorarea presiunii înaintea compresorului se măreşte volumul specific al gazelor aspirate, ca şi cum compresorul ar lucra cu o temperatură de evaporare mai joasă, greutatea de agent frigorigen aspirat se reduce şi, odată cu aceasta, se reduce şi capacitatea maşinii. Pierderea de sarcină dela ventilul de reglare până la compresor nu ar trebui să depăşească o micşorare a presiunii corespunzătoare la 2—3°C.

Pierderea de sarcină (v. secţiunea „Curgerea fluidelor") :

$$\Delta P = \lambda \frac{l}{d} \frac{w^2}{2g} \gamma + \sum \xi \frac{w^2}{2g} \gamma.$$

Coeficientul de frecare λ, pentru amoniac lichid, este 0,03, şi pentru amoniac gazos, 0,025.

b) **Calculul conductelor de saramură.** Dimensionarea conductelor se face admiţând o viteză de 1—2 m/s. După traseul conductelor se calculează rezistenţa hidrodinamică pentru circuitul cel mai desavantajat, pentru determinarea înălţimii de refulare necesare a pompelor de saramură.

Măsurarea capacității instalațiilor se face în modul cel mai exact printr'un aparat care măsoară cantitatea de agent frigorigen care circulă în unitatea de timp.

Determinarea sumară a capacității compresorului se face prin măsurarea capacității condensatorului, Q, în kcal/h, și a forței motoare P, în kW. Pierderile se apreciază. Capacitatea, în kcal/h, va fi:

$$Q_0 = Q - 860\ P - \text{pierderi.}$$

APLICAȚIILE FRIGULUI INDUSTRIAL

INDUSTRIA ALIMENTARĂ

1. Conservarea alimentelor

Aplicarea cea mai importantă a frigului industrial este în domeniul conservării alimentelor.

Păstrarea alimentelor pentru o durată mai scurtă se face prin *răcire* (refrigerare), la temperaturi între 0 și 6°C și la umiditatea relativă de 75—85%, și, pentru o durată mai lungă, prin *congelare* rapidă.

Pentru fiecare aliment există condiții optime de prelucrare prin frig, și anume: condiții de temperatură, de umiditate, de reînnoire a aerului, circulație a aerului, pregătire pentru congelare (la fructe și la legume) și ambalaj.

Variațiile de temperatură în camerele frigorifere sunt dăunătoare pentru calitatea alimentelor.

Alimentele se congelează, în prezent, cu mare viteză de congelare (congelare rapidă). Acest procedeu dă produse mai bune decât procedeul lent.

Congelarea are loc fie în aer, la temperatura de — 30...— 40°C, fie în aparate cu plăci prin care circulă saramura sau se evaporă amoniacul (—30...—50°C).

Depozitarea mărfurilor congelate se face la temperatura de — 15...—20°C, fără circulație de aer, și la umiditatea relativă de 80—95%. Cu cât temperatura depozitului de marfă congelată este mai joasă, cu atât timpul admisibil de păstrare se prelungește.

a) **Durata de păstrare a alimentelor răcite.** Această durată este, pentru carne, de 2—3 săptămâni, pentru fructele de pădure, de 10 zile, pentru peștele proaspăt, de 5—20 zile. Durata de păstrare a alimentelor congelate este de 4—18 luni, după felul alimentului și după temperatură.

La depozitare mai îndelungată, alimentele pierd din greutate prin evaporarea apei. Pentru a micșora această pierdere, umiditatea în depozit trebue să fie cât mai mare. Pierderea în greutate se micșorează prin ambalajul ermetic al alimentelor. Ordinea de mărime a pierderilor în greutate: alimente răcite: 0,5—1% pe zi; alimente congelate: 6% după un an.

b) **Circulația aerului.** Circulația aerului trebue să fie de 2—10 ori volumul camerei, pe oră, la depozitarea mărfurilor răcite; de 30—50 ori, pe oră, la răcire, și de câteva sute de ori, pe oră, în tunelul de congelare.

c) **Reînnoirea aerului.** Reînnoirea aerului trebue să fie de 1—6 ori volumul camerei, pe zi; se va ține seamă și de felul alimentului.

d) **Încărcarea cu alimente a camerilor frigorifere**

Camerele de răcire și tunelul de congelare ....150— 350 kg/m²;
Depozitul de marfă congelată: ....500—1 000 kg/m².

La calculul sarcinii de frig se va ține seamă de faptul că valoarea căldurii specifice a alimentelor, după congelare, este aproximativ jumătate din aceea dinaintea congelării. Alimentele încep să congeleze între — 1°C și — 2°C.

In tabela 17 sunt date valorile medii pentru căldurile specifice și căldurile de solidificare (congelare) ale alimentelor.

Tabela 17

Valori medii pentru căldurile specifice și căldurile de solidificare ale alimentelor

	Căldura specifică kcal/kg · grd		Căldura de solidificare kcal/kg
	înainte de congelare	după congelare	
Legume și fructe	0,90	0,45	60—70
Pește proaspăt	0,82	0,43	61
Carne	0,75	0,42	36—56
Unt	0,55—0,60	0,34	47

Importanța economică a frigului în domeniul alimentar constă în prelungirea sezonului de consum pentru o anumită marfă, în micșorarea variațiilor prețului unui produs alimentar în timpul sezoanelor de producție și de consum, și în aprovizionarea țărilor și a ținuturilor cu producție deficii tară din ținuturile cu producție abundentă. Pentru țările cu producție alimentară abundentă, aplicarea frigului constitue, deci, o posibilitate de valorificare.

2. Producerea gheței

a) **Ghiața artificială.** Intrebuințarea gheței naturale nu este igienică. S'au constatat contagiuni provocate de întrebuințarea gheței naturale. Ghiața artificială se fabrică introducând celule, umplute cu apă, într'o baie cu saramură rece, în mișcare, care, la rândul ei, este răcită cu ajutorul unui evaporator.

Teoretic, pentru transformarea unui kilogram de apă, cu temperatura de 15°C, în ghiață cu temperatura de — 5°C, sunt necesare

$$15 \cdot 1 + 80 \cdot 1 + 0{,}5 \cdot 5 \cdot 1 = 97{,}5 \text{ kcal/kg.} \qquad (8)$$

Practic, din cauza pierderilor inevitabile, sunt necesare:

110 kcal/kg, la o producție de 500 kg/h;
160 kcal/kg, la o producție de 5 kg/h.
Temperatura saramurii: —7 . . . — 12°C.

Ghiața produsă la temperaturi mai joase se sparge ușor. Se folosesc, deobicei, celule de 12,5 kg (cu o durată de congelare de 7—9 ore) și celule de 25 kg (cu o durată de congelare de 16—18 ore).

Din cauza refracției totale produse de bulele de aer incluse în ghiață, aceasta este *mată*. Fabricarea gheței transparente (eliminarea aerului prin agitare sau prin insuflare de aer în timpul congelării) nu este rentabilă.

Ghiața mărunță, pentru ambalajul și transportul peștelui proaspăt și al peștelui răcit, ca și pentru nevoile industriei chimice, este confecționată în mașini speciale.

b) **Ghiața uscată.** Astfel este numit bioxidul de carbon solid, deoarece, la încălzire, nu se transformă în bioxid de carbon lichid, ci în bioxid de carbon gazos (sublimare).

Temperatura de sublimare, în cazul bioxidului de carbon gazos și la presiunea atmosferică, este de — 78,9°C; când, însă, bioxidul de carbon este

amestecat cu aer, presiunea parțială a bioxidului de carbon este mai mică decât presiunea totală, iar temperatura gheței uscate scade. De exemplu: într'o atmosferă de 50% CO_2 și 50% aer, $t = -86°C$.

Căldura de sublimare: 137 kcal/kg.

In unele cazuri (răcire la temperaturi mai înalte), se poate folosi și căldura sensibilă a gazului după sublimare. Căldura specifică: 0,1975 kcal/kg·grd.

La încălzirea până la 0°C, un kilogram de bioxid de carbon solid absoarbe $137 + 0{,}1975 \cdot 78{,}9 = 153$ kcal/kg.

Efectul de răcire față de 1 kg ghiață: $153/80 = 1{,}9$.

Din cauza greutății specifice mari a unui kilogram de ghiață uscată, efectul de răcire, raportat la volum, este și mai mare. La ghiața uscată $\gamma = 1{,}48$ kg/dm³; la ghiața obișnuită, 0,9 kg/dm³.

Efectul de răcire a unui volum de bioxid de carbon solid față de același volum de ghiață:

$$\frac{1{,}48 \cdot 153}{0{,}9 \cdot 80} = 3{,}13.$$

Ghiața uscată se întrebuințează pentru transporturi la temperaturi joase, în industria chimică, în laboratoare și, în general, la producerea sporadică de temperaturi foarte joase. Pierderile prin sublimare sunt de 1—5% pe zi, după felul ambalajului.

Bioxidul de carbon gazos se obține din sursele naturale, din procesele de fermentare și din produsele de combustie.

Fabrica de ghiață uscată este constituită dintr'o instalație de purificare a gazului și dintr'o instalație de lichefiere. Pentru ca bioxidul de carbon să se solidifice, lichidul trebue răcit în prealabil sub punctul triplu (—56,6 °C, 5,28 ata). Răcirea se poate efectua:

1) prin evaporarea unei părți a lichidului;
2) prin detentă;
3) prin instalație frigorifică.

După solidificare, ghiața uscată este presată în forme.

c) **Ghiața eutectică** (v. I, A 1, f).

3. Industria produselor fermentate

a) **Aplicații în oenologie.** Frigul are foarte multe aplicații în oenologie:

α) Fermentarea alcoolică este exotermă (28 kcal/mol de zahăr transformat). Dacă căldura nu este absorbită prin răcire, mustul poate atinge temperatura de 40°C. La temperaturi înalte se desvoltă fermenți vătămători, fermentarea devine prea intensă, bioxidul de carbon antrenează o parte din alcool, care se pierde, iar materiile odorante foarte volatile se pierd. De aci rezultă necesitatea controlului fermentației printr'o reglare a temperaturii ($t = 5 - 10°C$, după felul vinului).

β) Precipitarea prin răcire de tartrați, de bitartrați, de fosfați, etc., care fac vinul turbure (clarificarea vinului). Răcire cât mai rapidă până în apropierea punctului de congelare a vinului, cu agitație, pentru a evita starea instabilă în care se află vinul nou. Este necesar să se elimine 800—1 000 kcal/hl.

γ) Concentrarea vinurilor prin congelarea unei părți de apă și prin eliminarea ei sub formă de ghiață.

δ) Maturația vinurilor, prin care acestea capătă calitățile vinurilor vechi.

ε) Depozitarea vinurilor la 15°C.

b) **Brutărie.** Fabricarea pâinii de bună calitate impune menținerea unei anumite temperaturi și umidități, atât în cursul fabricației, cât și la depozitarea

ingredientelor. Prin răcire artificială în brutărie, fabricaţia devine independentă de influenţa anotimpului. Trebue evitată, pe cât se poate, desvoltarea drojdiilor naturale şi, în acelaşi timp, trebue create condiţii optime pentru acţiunea drojdiei adăugite. Căldura, degajată prin fermentarea şi prin amestecarea aluatului, trebue absorbită cu apă la temperatura de 1 — 4°C, prin adăugire de ghiaţă pisată sau prin răcirea mantalei amestecătorului cu saramură.

Răcirea rapidă a pâinii după fabricare micşorează pierderea în greutate (învechire prin pierderea de apă şi prin transformarea chimică a amidonului).

Se recomadă să se condiţioneze sălile de prelucrare, răcind şi reînnoind aerul (eliminare de vapori de alcool şi de acid carbonic).

In tabela 18 sunt specificate condiţiile optime pentru aer în brutării.

Tabela 18

Condiţii optime pentru aer în brutării

	Temperatura °C	Umiditatea relativă %
Depozit de făină	18—24	55—65
Depozitarea celorlalte îngrediente	2—7	—
Apa pentru aluat	1—4	—
Fermentarea aluatului	26	70—75
Depozitarea aluatului fermentat înainte de coacere	0—4	—
Răcirea pâinii	21—24	70
Depozitarea prăjiturilor	4—7	—

c) **Fabricarea berei.** Fabricarea berei necesită o temperatură joasă, atât în timpul fabricaţiei, cât şi la depozitarea ingredientelor. Berea fiartă este răcită în tăvi prin evaporare la circa 60—70°C, apoi într'un răcitor cu stropire, răcit la partea superioară cu apă şi la partea inferioară cu saramură. Berea părăseşte răcitorul la temperatura de aproximativ 5—7°C, şi este transportată în bazinele de fermentaţie. Pentru ca să fie posibilă fermentaţia la 3—7°C, căldura degajată la transformarea maltozei în alcool şi în bioxid de carbon trebue evacuată prin răcire. Un kilogram de maltoză dă 0,538 kg alcool, 0,515 kg bioxid de carbon şi 156 kcal/kg maltoză.

Exemplu. Berea fermentată conţine 4% alcool; să se calculeze cantitatea de căldură care trebue evacuată, pe hectolitru şi pe zi, dacă durata de fermentare este de opt zile.

Un hectolitru conţine 4 kg alcool.

Calorii de evacuat:

$$\frac{156 \cdot 4}{0{,}538} \cdot \frac{1}{8} = 146 \text{ kcal/hl} \cdot \text{zi}.$$

Frigul este necesar în sala de fermentaţie pentru:

α) căldura de fermentaţie, calculată mai sus, care se absoarbe parţial prin serpentina cu apă răcită din bazinul de fermentaţie, parţial prin aer;

β) concentraţia maximă admisibilă a bioxidului de carbon, în sala în care lucrează muncitorii, este de 4%; pentru ca această concentraţie să nu fie depăşită, aerul din sală trebue reînnoit şi acest aer proaspăt trebue, în prealabil, răcit;

γ) transmiterea căldurii din exterior, prin pereţi;

δ) încălzirile prin circulaţie, prin iluminat şi prin echivalentul termic al motoarelor, al agitatoarelor şi al ventilatoarelor.

Scanned with OKEN Scanner

Temperaturile și necesitățile de frig specifice

Sala de fermentație	4... 6°C.	1 000—1 200 kcal/m²·zi
Sala de depozitare	0... 2°C.	650— 950 kcal/m²·zi
Sala de umplere	1... 5°C.	1 100—1 200 kcal/m²·zi
Depozitul de hamei	2... 3°C.	900—1 200 kcal/m²·zi
Depozitul de malț	10...14°C.	1 000—1 200 kcal/m²·zi

Răcitorul în cascadă pentru răcire dela 20°C la 5°C 900—1 500 kcal/hl·zi
Bazinul de fermentație, durata 8—10 zile...130—150 kcal/hl·zi

Răcirea berei, dela temperatura finală de fermentație (5...6°C), la temperatura sălii de depozitare (0...2°C) : 300—500 kcal/hl.

Răcirea berei, dela temperatura de depozitare (0...2°C), la temperatura de umplere (0...—2°C) : 100 — 400 kcal/hl.

POMPA TERMICĂ

Pompa termică (fig. 30) este o mașină construită pe principiul mașinii frigorifice, care valorifică căldura degajată în condensator. Pompa termică absoarbe căldură din surse cu temperatură relativ joasă (din apa lacurilor, a râurilor, sau din aerul exterior) în care este afundat evaporatorul. Raportul dintre căldura obținută în condensator și lucrul mecanic consumat pentru acționarea compresorului (așa numita performanță, μ) atinge valori numerice de 3 până la 4. Aceasta înseamnă că pentru 1 kWh lucru mecanic consumat (860 kcal) se obțin de 3, respectiv de 4 ori 860 kcal. Condiția ca pompa termică să fie economică este ca costul energiei electrice sau mecanice să fie mic față de cel al combustibilului.

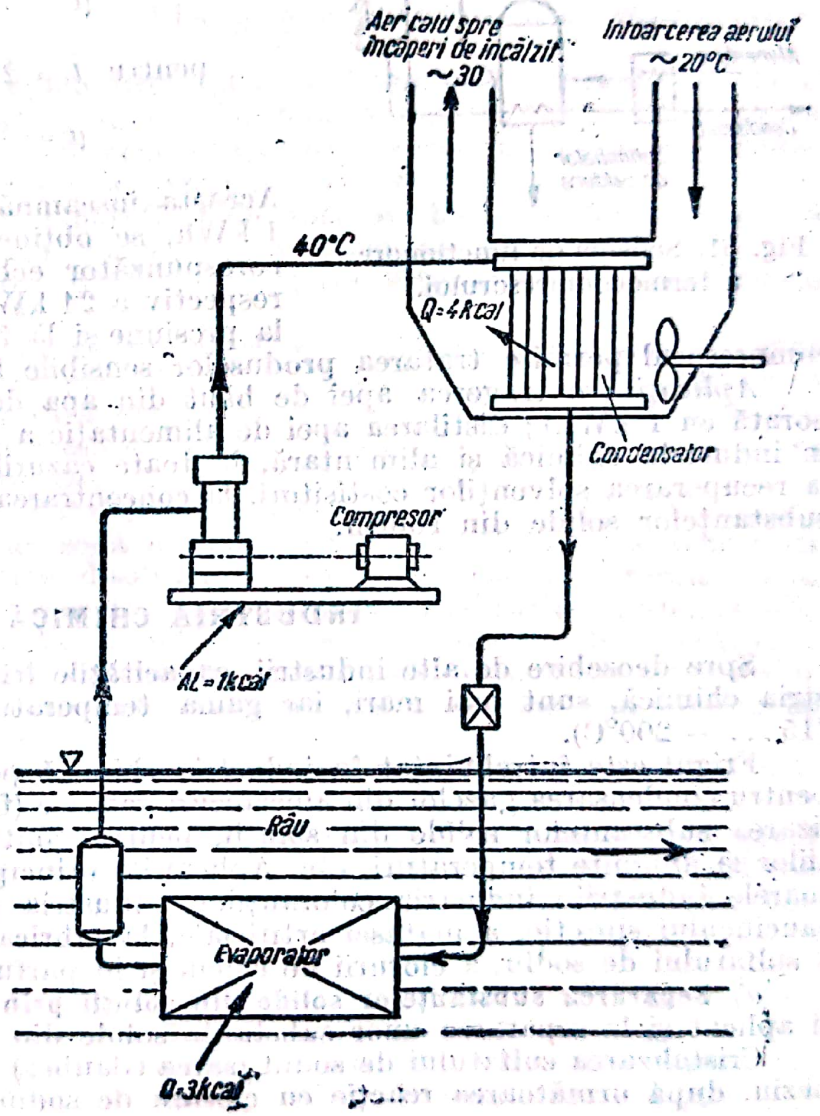


Fig. 30. Pompa termică cu apă de râu ca sursă de căldură.

Termocompresorul (fig. 31) este o variantă a pompei termice, cu folosire pur industrială pentru distilare, evaporare și concentrare de soluții.

Compresorul aspiră din cazan, producând, prin depresiune, evaporarea apei sau a solventului. După comprimare, aburul este refulat în serpentina

de încălzire montată în interiorul cazanului, unde, condensându-se, cedează căldura necesară evaporării soluției.

Soluția proaspătă se preîncălzește prin trecere în contracurent cu condensatul, în aparatul schimbător de căldură. Intre compresor și cazan se intercalează un separator de lichid. Cazanul se izolează pentru a reduce pierderile de căldură.

Suprafața serpentinei se calculează pentru o diferență de 15—25°C. In aceste condiții, coeficienții de performanță μ ating valori surprinzătoare. Admițând o temperatură de evaporare de 80°C și o diferență de temperatură de 15, respectiv de 25°C, rezultă :

pentru $t = 15\,°C$

$$\mu = \frac{273 + 80}{15} = 24\,;$$

pentru $t = 25°C$

$$\mu = \frac{273 + 80}{25} = 14.$$

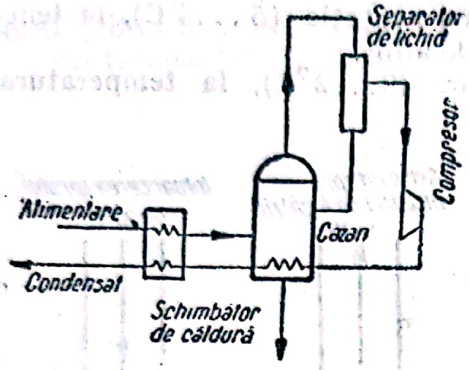


Fig. 31. Schema de funcționare a termocompresorului.

Aceasta înseamnă că, printr'un consum de 1 kWh, se obține un efect de evaporare corespunzător echivalentului termic a 14, respectiv a 24 kWh. Evaporarea făcându-se la presiune și la temperatură joasă, termocompresorul permite tratarea produselor sensibile la căldură.

Aplicații : extragerea apei de băut din apa de mare (23 kg apă, evaporată cu 1 kWh) ; distilarea apei de alimentație a marilor centrale termice ; în industria chimică și alimentară, în toate cazurile de distilare, în special la recuperarea solvenților costisitori, la concentrarea maselor și la extragerea substanțelor solide din soluții.

INDUSTRIA CHIMICĂ

Spre deosebire de alte industrii, capacitățile frigorifice necesare în industria chimică, sunt mai mari, iar gama temperaturilor necesare este largă (15 ... — 200°C).

Frigul este întrebuințat în industria chimică pentru lichefierea gazelor, pentru condensarea gazelor din amestecuri gazoase (fracționare), pentru cristalizarea substanțelor solide din soluții, pentru controlul și conducerea reacțiilor la anumite temperaturi, etc. Aplicațiile principale se întâlnesc în următoarele industrii : industria coloranților, industria petrolieră, pirotehnică, a cauciucului sintetic, a mătasei artificiale, la fabricarea agenților frigorigeni, a sulfatului de sodiu, a clorurii de calciu și în parfumerie.

a) **Separarea substanțelor solide din soluții prin cristalizare.** Frigul poate fi aplicat și la separarea unor substanțe solide din soluții, de exemplu :

Cristalizarea sulfatului de sodiu (sarea Glauber) din leșie de sulfat de magneziu, după următoarea reacție cu clorura de sodiu :

$$MgSO_4 + 2NaCl = Na_2SO_4 + MgCl_2.$$

Rezultă, deci, o soluție de sulfat de sodiu și de clorură de magneziu. Dacă soluția se răcește la 0°C, clorura de magneziu rămâne în soluție, pe când sulfatul de sodiu cristalizează. La cristalizare se pun în libertate 56 kcal/kg sulfat de sodiu, care trebue eliminate pentru ca procesul să continue.

Soluția apoasă conține circa 300 kg sulfat de sodiu la 1 m³. Căldura specifică a soluției: c = 0,7 kcal/kg grd. Temperatura la începutul operației: 20°C, la sfârșit: — 5°C. Soluția rece de clorură de magneziu, care rămâne la sfârșitul operației, servește la răcirea soluției inițiale la 12°C. Necesitățile de frig pentru 1 m³ soluție inițială:

Răcire: 1 000·0,7 (12 + 5)	=	11 900 kcal/m³
Cristalizare: 300·56	=	16 800 kcal/m³
Pierderi	=	1 300 kcal/m³
Total:		30 000 kcal/m³

b) **Industria petrolieră.** Procedeul Edeleanu folosește proprietatea de disolvare selectivă a bioxidului de sulf. Această proprietate devine mai pronunțată la temperaturi joase. Ca agent frigorigen se întrebuințează chiar bioxidul de sulf.

c) **Cristalizarea parafinei din distilatul de ulei mineral.** Conținutul în parafină este de aproximativ 15%. Răcirea se face în aparate cu țevi duble, în contracurent, cu saramură sau prin evaporare directă de amoniac. Temperatura în agentul frigorigen sau în saramură este de — 14°C.

Separarea propriu zisă a parafinei de ulei se face în filtre-prese. La această operație, temperatura încăperii se menține la 0°C.

Pentru obținerea a 10 t parafină în 24 ore este necesară o capacitate frigorifică de 750 000 kcal/h.

d) **Controlul și reglarea reacțiilor chimice.** Toate reacțiile de nitrare sunt exoterme. Pentru eliminarea pericolului de explozie, ca și pentru obținerea unui produs bun, este necesară răcirea în cursul reacției (la nitroglicerină, nitrobenzen, produse intermediare pentru coloranți). Reacțiile de oxidare trebue să decurgă, în multe cazuri, la temperaturi joase.

e) **Fabricarea viscozei.** Fabricile de viscoză (mătase artificială) necesită frig pentru răcirea leșiei de sodă caustică, pentru menținerea temperaturii joase în defibratoare, pentru disolvare, la amestecătorul de viscoză mată, ca și pentru condiționarea sălilor de fabricație. După măsurările făcute, nevoile de frig, pentru o producție de 1 t viscoză în 24 ore, sunt de circa 100 000 kcal/h.

f) **Fabricarea cauciucului sintetic.** La procesul de fabricație a cauciucului sintetic sunt necesare circa 200 000 kcal pentru 1 t cauciuc din divinil, la temperatura de evaporare de —20°C.

După procedeele mai noi, se întrebuințează frigul la temperatura sub —60°C.

g) **Separarea naftalinei, a apei și a substanțelor bituminoase din gazul de iluminat.** Un volum de 100 m³ gaz de iluminat, provenit din distilarea uscată a cărbunelui, conține apă, amoniac și naftalină în procente variabile cu temperatura:

temperatura . . . . . °C	0	25	40	70
apă . . . . . kg	0,5	2,3	5,1	20
amoniac . . . . . kg	0,125	0,300	0,450	0,700
naftalină . . . . . kg	0,006	0,050	0,150	0,150

Prezența naftalinei în gazul de iluminat este nedorită, deoarece, în timpul iernii, ea se depune în conductele de gaz sub formă de cristale, care micșorează sau astupă secțiunea. Eliminarea substanțelor menționate mai sus se face prin răcire la circa 0°C.

h) **Margarina și grăsimile vegetale.** Acestea sunt amestecuri de grăsimi vegetale și de alte feluri de grăsimi hidrogenate. Dacă răcirea lor se face

Scanned with OKEN Scanner

în mod lent, o parte din componenți se separă. Un produs omogen se obține prin întărirea momentană a margarinei pe un tambur de răcire.

i) **Parfumerie.** Extragerea substanțelor mirositoare din flori se face cu grăsimi (tari și semitari) și cu alcool, care însă nu disolvă numai substanțele mirositoare. Separarea substanțelor mirositoare de grăsimi, etc. se face prin răcire la temperaturi foarte joase, deoarece, la aceste temperaturi, solubilitatea grăsimii scade la minimum (răcire cu ghiață carbonică).

j) **Lichefierea gazelor.** Lichefierea gazelor a căror temperatură critică este mai înaltă decât temperatura normală ambiantă se face prin comprimare. Lichefierea gazelor a căror temperatură critică este însă mai joasă decât temperatura normală ambiantă (aer —170,4°C, oxigen —118,8°C, hidrogen —240°C, azot —147°C, heliu —267°C, etc.) necesită răcirea prealabilă sub temperatura critică.

Aceste temperaturi foarte joase se pot obține în laboratoare prin metoda cascadelor (mai multe cicluri frigorifice, cu diferiți agenți frigorigeni, legate în serie), iar în industrie, prin folosirea efectului Joule-Thomson (procedeul Linde) și prin efectul Joule-Thomson cuplat cu o detentă într'un motor de expansiune (procedeele Claude, Heylandt și Kapița). (Pentru amănunte v. Malkow și Pavlov, Răcire înaintată. Moscova, Gostehizdat, 1947).

ALTE APLICAȚII

a) **In metalurgie:** călire repetată la — 80°C de oțeluri pentru unelte cu un mare conținut de carbon și de nichel și cu conținut de wolfram, pentru îmbunătățirea calităților de tăiere. Niturile de aluminiu pentru avioane devin repede fărâmicioase și nu mai pot fi prelucrate la rece. Acest inconvenient poate fi evitat prin depozitarea niturilor, timp de zece zile, la —40°C.

b) **Condiționarea aerului:** menținerea condițiilor optime de temperatură, de umiditate, de circulație și de curățenie a aerului, în vederea confortului persoanelor aflate în săli cu aer condiționat (condiționare de confort) și în vederea creării condițiilor necesare bunei calități a mărfurilor (condiționare industrială).

c) **Consolidarea solului** prin congelare la lucrări subterane și de fundații.

d) **Transportul frigorific:** vagoane, camioane cisterne, răcite cu ghiață uscată sau cu mașina frigoriferă.

e) **Diverse aplicații:** la fabricarea înghețatei, a ciocolatei, a cremei de ghete, la fermentarea tutunului, la prepararea medicamentelor (penicilina) și la păstrarea serurilor și a culturilor în biologie, la fabricarea filmelor fotografice, etc.

INSTRUCȚIUNI GENERALE PENTRU PUNEREA IN FUNCȚIUNE ȘI PENTRU EXPLOATAREA INSTALAȚIILOR FRIGORIFERE DE COMPRIMARE CU AMONIAC

Inainte de punerea în funcțiune a unei instalații, se demontează conductele pentru a fi decapate cu o soluție de 10% acid clorhidric. Se lasă soluția timp de 24 de ore în țeavă, în elementul de răcire sau în condensator. (Se recomandă ca aparatele să sosească în stare decapată pe șantier). După golire, se spală cu apa rece pentru neutralizare și se usucă cu abur supraîncălzit sau prin suflare de aer încălzit.

Scanned with OKEN Scanner

PUNEREA IN FUNCȚIUNE

1. Proba de presiune cu aer

Punerea în funcțiune se face după rodajul compresorului și după schimbarea uleiului care a servit la rodaj. Instalația, nou montată sau montată după curățirea și revizuirea periodică, este supusă unei probe de presiune cu aer.

In acest scop, se deschid toate ventilele din circuitul de amoniac, afară de ventilul de aspirație al compresorului. Flanșa, prin care acest ventil este fixat de compresor, se desface și se intercalează o pană de fier, astfel încât compresorul să poată aspira aer din atmosferă.

Se pune compresorul în funcțiune și se observă atât manometrul de presiune, cât și temperatura în conducta de refulare. Dacă această temperatură depășește 90°C, compresorul se oprește, pentru a fi pornit din nou după ce corpul lui s'a răcit (după circa 20 min). Această măsură este necesară pentru a exclude posibilitatea unei explozii de ulei. Ungerea, în timpul probei de presiune, trebue să fie abundentă.

Presiunea de încercare este de 10 at pentru partea de presiune joasă, și de 25 at pentru partea de presiune înaltă.

Când presiunea ajunge la 10 at, se izolează evaporatorul și se continuă umplerea cu aer a condensatorului și a rezervorului de amoniac până la presiunea de 25 at. Apoi se oprește compresorul și se controlează etanșeitatea flanșelor, a sudurilor și a presetupelor, pensulând aceste locuri cu o soluție de apă și săpun.

Dacă nu s'a observat vreo neetanșeitate, aerul comprimat este lăsat în instalație până a doua zi. In cazul când presiunea, după 12 ore, nu a scăzut cu mai mult decât $^1/_2$ atmosferă, instalația poate fi considerată ca etanșă și se poate trece la umplerea cu amoniac, după evacuarea aerului comprimat.

Un procedeu mai simplu de eliminare a aerului constă în baleiajul lui chiar cu amoniac.

La ungere se întrebuințează numai uleiul special pentru mașini frigorifere.

2. Umplerea cu amoniac

Se face vid în instalație și se umple cu amoniac, după ce s'a curățit, în prealabil, filtrul la aspirația compresorului. Mecanicul trebue să verifice dacă fiecare butelie conține în adevăr amoniac. Determinarea cantității cu care s'a umplut se face prin cântărirea buteliilor înainte și după umplere. Neetanșeitățile se constată cu o flacără de sulf (în prezența amoniacului, flacăra devine albă) sau, mai bine, cu acid clorhidric diluat, pe o baghetă de sticlă apropiată de locul suspect (la contact cu amoniac se formează o ceață albă).

3. Controlu încărcării cu amoniac

Incărcarea cu amoniac se controlează în timpul funcționării.

a) **Incărcare exactă.** In acest caz:

α) temperatura, la manometrul de presiune, trebue să fie cu 2—5°C mai înaltă decât temperatura de ieșire a apei de condensare;

β) temperatura, la manometrul de aspirație, trebue să fie cu 4—5°C mai joasă decât temperatura saramurii, respectiv cu 10°C mai joasă decât temperatura aerului răcit;

γ) temperatura țevii de refulare este 60—110°C, după tipul compresorului.

b) **Incărcare prea mare.** In acest caz :

α) ţeava de refulare este numai călduţă ;

β) compresorul este umed sau chiar alb ; el aspiră vapori umezi ; există pericol de „lovituri de berbec" ; se va scoate amoniacul din circuit.

c) **Incărcare prea mică.** In acest caz :

α) diferenţa dintre temperatura manometrului de aspiraţie şi temperatura saramurii, respectiv a aerului, este foarte mare ;

β) temperatura ţevii de refulare este prea înaltă ;

γ) efectul de răcire este redus.

PORNIREA ŞI OPRIREA INSTALAŢIILOR FRIGORIFERE CU COMPRESOARE

1. Pornirea

a) se pornesc ventilatoarele, agitatoarele şi pompele de saramură ; *b*) se deschide admisia apei de răcire la compresor şi la condensator ; *c*) se deschide ventilul de refulare la compresor ; *d*) se porneşte compresorul ; *e*) se deschide încet şi treptat aspiraţia, observând manometrele ; *f*) dacă se aud lovituri de lichid, se închide repede aspiraţia şi se redeschide foarte încet ; *g*) se deschide ventilul de reglare.

In cazul când compresorul are o scurt-circuitare între aspiraţie şi refulare, se poate porni cu ventilul de refulare închis, cu condiţia să fie deschisă, întâi, această scurt-circuitare. După ce compresorul a căpătat turaţia normală se deschide refularea, se închide scurt-circuitarea şi se deschide aspiraţia, în modul indicat la punctul *e*.

2. Oprirea

a) Se închide ventilul de reglare ; *b*) după câteva minute, se închide aspiraţia şi se opreşte compresorul ; *c*) se închide refularea, se opreşte apa de răcire şi, dacă este necesar, şi ventilatoarele, pompele de saramură, de apă, etc.

Se va proceda periodic la următoarele lucrări : *a*) eliminarea aerului şi a gazelor străine din circuit (prezenţa lor măreşte presiunea de condensare, deci şi forţa necesară pentru acţionarea compresorului) ; *b*) scoaterea uleiului din toate aparatele instalaţiei şi filtrarea lui în vederea întrebuinţării din nou ; *c*) decongelarea elementelor de răcire sau curăţirea zăpezii de pe elementele de răcire (zăpada depusă acţionează ca izolant şi efectul de răcire este redus) ; *d*) controlul săptămânal al concentraţiei saramurii (concentraţia trebue să fie astfel aleasă, încât punctul de congelare al saramurii să fie cu 5—10°C mai jos decât temperatura de exploatare a saramurii ; în cazul contrar, există pericol de îngheţ şi de accidentare prin spargerea, în special, a evaporatorului închis) ; *e*) curăţirea anuală interioară a condensatoarelor şi a evaporatoarelor de ulei, cu o soluţie de apă şi sodă ; apoi se usucă cu aer sau cu vapori supraîncălziţi ; *f*) curăţirea condensatorului de piatră de apă.

CONTROLUL TEHNIC

Se va întocmi un jurnal, în care mecanicii vor nota, la intervale de trei ore, temperaturile şi presiunile de aspiraţie şi de refulare, presiunea pompei de ulei, temperatura saramurii, temperaturile în camerele de răcire, temperatura exterioară, temperaturile apei de răcire la intrare şi la ieşire, cum şi ora pornirii şi opririi compresorului. Deasemenea, se va nota consumul de forţă, de amoniac şi de ulei. In cazul fabricilor de ghiaţă, seva nota numărul de blocuri produse în 24 de ore.

Scanned with OKEN Scanner

XXXII. TEHNICA VIDULUI

GENERALITĂȚI

INTRODUCERE

Prin tehnica vidului se înțelege totalitatea operațiilor având ca scop obținerea și menținerea unei presiuni mai joase decât presiunea atmosferică, în interiorul unei aparaturi.

Tehnica vidului are utilizări din ce în ce mai largi în practică, atât în domeniul chimic, cât și în cel electrotehnic.

In tabela 1 sunt date unitățile folosite pentru măsurarea presiunilor și a vidului.

Tabela 1

Unități de măsură în tehnica vidului

Căutat / Dat	dyn/cm² (μbar)	torr (mm col. Hg, 10^3 μ)	kgf/cm² (10^4 kgf/m²)	Atm (760 torr)	Vid %
P în dyn/cm² (μbar) . . .	P	$7{,}50 \cdot 10^{-4}\, P$	$1{,}0197 \cdot 10^{6} P$	$9{,}869 \cdot 10^{-7} P$	—
P în torr (mm. col. Hg, 10^3 μ) . . .	$1\,333{,}2\, P$	P	$1{,}3595 \cdot 10^{-3}\, P$	$1{,}3158 \cdot 10^{-3} P$	$\frac{760 - P}{7{,}6}$
P în kgf/cm² (10^{-4} kgf/m²)	$98{,}067 \cdot 10^{4} P$	$735{,}56\, P$	P	$0{,}9678\, P$	$\frac{1{,}0332 - P}{0{,}010332}$
P în Atm (760 torr) . .	$1{,}0134 \cdot 10^{4} P$	$760\, P$	$1{,}0332\, P$	P	$100\,(1 - P)$
a în vid, %	—	$760\left(1 - \frac{a}{100}\right)$	$1{,}0332\left(1 - \frac{a}{100}\right)$	$1 - \frac{a}{100}$	a

CLASIFICARE

Presiunile subatmosferice se împart, arbitrar, în :

1) vid parțial, între 760 și 1 mm col. Hg ;
2) vid mediu, între 1 și 10^{-3} mm col. Hg ;
3) vid înaintat sau molecular, sub 10^{-3} mm col. Hg.

Scanned with OKEN Scanner

O împărţire mai justă a presiunilor joase se face luând drept criteriu de clasificare, drumul liber mijlociu L al moleculelor unui gaz, adică distanţa medie parcursă de moleculele unui gaz între două ciocniri :

$$L = 8{,}589 \frac{\eta}{p} \sqrt{\frac{T}{M}} \qquad (1)$$

unde :

L este drumul liber mijlociu al moleculelor unui gaz cm ;
η — viscozitatea gazului, în P ;
p — presiunea, în mm, col. Hg ;
T — temperatura, în °K ;
M — greutatea moleculară, în g/mol.

Ţinând seamă de această relaţie, se consideră ca vid înaintat, presiunile sub care drumul liber mijlociu al moleculelor devine egal sau mai mare decât dimensiunea liniară determinantă a instalaţiei de vid. Această dimensiune este determinată, în cazul curgerii fluidelor, de diametrul conductei sau, în cazul distilării moleculare, de distanţa dintre suprafaţa de vaporizare şi cea de condensare. In cazul presiunilor sub 10^{-3} mm col. Hg, drumul liber mijlociu ia valori de ordinul celor realizabile în aparatura tehnică. Din formulă rezultă că, la aceeaşi temperatură, drumul liber mijlociu este invers proporţional cu presiunea.

APLICAŢII

In multe procese tehnice trebue îndeplinite anumite condiţii, care nu sunt realizabile decât în vid. In funcţie de aceste condiţii, aplicaţiile tehnice mai importante se pot clasifica în următoarele grupe :

1) operaţii sub vid parţial ;
2) operaţii sub vid mediu ;
3) operaţii sub vid înaintat.

1. Operaţii sub vid parţial

α) *Distilări, rectificări şi evaporări.* Utilitatea aplicării vidului la aceste operaţii rezultă din scăderea temperaturii de lucru şi, astfel, din protecţia substanţelor supuse operaţiei ; deasemenea permite întrebuinţarea mai bună a aburului în cazul evaporatoarelor multiple. Unităţile industriale se construesc pentru capacităţi maxime de 10 l/h.

β) *Degazări.* Acestea se fac în scopul eliminării gazelor care ar stânjeni prelucrările ulterioare. Capacitate maximă industrială : câteva tone pe oră.

γ) *Filtrări* pe filtre continue şi discontinue. Capacitate maximă : 50 m³/h.

δ) *Impregnare.* Se realizează o pătrundere mai adâncă şi mai rapidă a masei în materialul de impregnat. Volumul maxim de impregnare : 400 m³.

ε) *Calcinări.* Se realizează o deplasare a echilibrului prin evacuarea gazelor şi a vaporilor care se degajă. Capacitate maximă : 2 000 000 kcal/h.

ζ) *Instalaţii de condensare.* Capacitate maximă : 5 t/h.

η) *Cristalizarea.* Eliminarea apei din soluţia-mumă, şi răcire concomitentă. Capacitate maximă : 50 t/h produs cristalizat.

ϑ) *Transport pneumatic.* Transport de lichide şi de material pulverulent.

ι) *Topire şi sinterizare.* Se obţin metale şi mase plastice degazate, cu proprietăţi superioare.

κ) *Uscare.* Indepărtarea solvenţilor şi a apei din substanţele chimice şi din produsele alimentare. Capacitate maximă : 1 t apă/h.

Scanned with OKEN Scanner

2. Operaţii sub vid mediu

α) *Distilare şi rectificare.* Se aplică în cazul substanţelor termolabile şi al celor sensibile la oxigen; deasemenea, când tensiunea de vapori maximă care poate fi atinsă, este de 10 mm col. Hg. Capacitate maximă: 1 000 kg/h.

β) *Concentrare şi uscare.* Uscarea substanţelor termolabile şi obţinerea unui produs voluminos, uşor solubil în apă, prin uscarea materialului îngheţat. Capacitate maximă: câteva sute de kilograme pe oră.

γ) *Obţinerea gheţei.* Se utilizează sistemele cu ejectoare de abur în unităţi mari. Capacitate: câteva tone pe oră.

δ) *Impregnare.* Se obţine o pătrundere foarte adâncă în porii şi în capilarele complect degazate. Volumul vasului de impregnare: maximum 50 m³.

ε) *Prepararea şi distilarea metalelor.* Se produce reacţia chimică şi purificarea prin distilare, într'o singură operaţie. Permite obţinerea metalelor foarte curate, lipsite de compuşi de oxidare şi de incluziuni gazoase. Capacitate maximă: câteva sute de kilograme pe şarjă.

ζ) *Topire, sinterizare şi încălzire la roşu.* Se obţin metale şi mase sinterizate cu proprietăţi speciale.

3. Operaţii sub vid înaintat

α) *Acoperirea suprafeţelor cu metale sau cu nemetale.* Se face o vaporizare şi o condensare, în scopul obţinerii unei suprafeţe cu mare putere de reflecţie, în cazul metalelor, sau a unei suprafeţe antireflectante şi rezistente la coroziuni, în cazul nemetalelor. Capacitatea vasului de lucru: câţiva metri cubi.

β) *Distilare.* Se aplică la substanţele termolabile, cu punct de fierbere ridicat, greutatea moleculară (pentru substanţele organice) fiind situată, în general, între 250 şi 1200 (distilare moleculară). Capacitate maximă: 1 000 kg/h.

γ) *Degazare.* Se foloseşte la aparatele în care descărcările ionice trebue evitate şi, în general, în tehnica electronică.

δ) *Topire şi sinterizare* (la fel ca la vidul mediu). Se utilizează numai în cazuri speciale. Capacitate maximă: 100 kg/şarjă.

ε) *Uscare.* Realizarea unor debite mari de uscare prin îngheţare, datorită lipsei de ciocniri între molecule în spaţiul dintre evaporare şi condensare. Debit maxim: 200—300 kg/h.

APARATELE PRINCIPALE NECESARE PRODUCERII VIDULUI

POMPE DE VID

După principiul de funcţionare, pompele de vid se împart în două categorii:

1) pompe mecanice, care aspiră gazele şi vaporii, prin mărirea şi micşorarea periodică a unui spaţiu;

2) pompe cu antrenant, care accelerează şi, apoi, comprimă gazele şi vaporii cu ajutorul unui antrenant.

Scanned with OKEN Scanner

1. Pompe mecanice

Aceste pompe se caracterizează prin următoarele mărimi:

Debitul de aspirație (viteza de pompare) $S_{(p)}$, în m^3/h sau în l/s, care variază cu presiunea p. La vidul limită al pompei, $S_{(p)} = 0$. Debitul de aspirație se dă, deobicei, în procente din debitul maxim de aspirație.

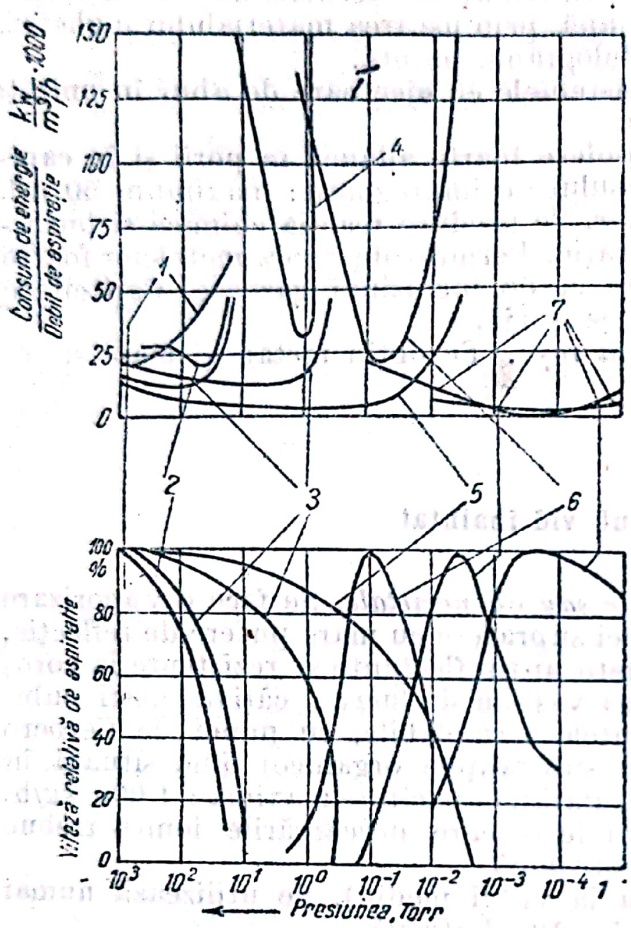


Fig. 1. Consumul de energie pe unitatea de debit de aspirație și viteza relativă de aspirație, la diverse tipuri de pompe (debitul maxim de aspirație s'a considerat ca fiind de 100 %):

1 — pompă cu inel de apă; *2* — pompă cu palete multiple; *3* — pompă cu piston, cu unul sau cu două trepte; *4* — ejector cu abur; *5* — pompă rotativă cu ulei; *6* — ejector cu mercur și ulei; *7* — pompă de difuziune.

Vidul final, care este limita de presiune la care pompa poate evacua un sistem perfect închis.

Consumul de energie, necesar agregatului motor - pompă, care este funcție de presiunea de aspirație.

La toate pompele mecanice, separarea dintre spațiul de absorbție și cel de evacuare este realizată de elemente în mișcare. Odată cu scăderea presiunii, cresc atât dificultățile de etanșare între cele două spații, cât și influența spațiului mort. Acest lucru se evită cu diverse artificii de construcție, ca: montarea în trepte, compensarea presiunilor, etc. La alegerea pompelor se ține seamă de valoarea presiunii care trebue atinsă (și care trebue să fie de aproximativ zece ori mai mare decât vidul final al pompei) și de natura gazelor și a vaporilor ce se absorb.

In fig. 1 sunt redate caracteristicele diferitelor pompe din punctul de vedere al consumului de energie, în funcție de presiune, și viteza relativă de aspirație, exprimată în % din viteza maximă de pompare, deasemenea în funcție de presiune.

a) **Pompa cu piston, în mișcare alternativă.** Aceste pompe sunt utilizate pentru producerea vidului până la 10 mm col. Hg. Construcția lor este asemănătoare cu aceea a compresoarelor obișnuite, de care nu se deosebesc nici prin modul de funcționare, nici prin calculul lor. O deosebire față de compresoare constă în faptul că pompele de vid cu piston au, în general, sertărașe sau ventile comandate, pentru a evita presiunea necesară deschiderii ventilelor. La un vid parțial mai înaintat, aceste pompe se cuplează, deobicei, în trepte, pentru a reduce coeficientul de compresie pe treaptă. După modul de funcționare, pompele cu piston se împart în două categorii.

	Pompe cu sertăraș și						
Cilindre, m³/h .	60	100	150	250	430	677	910
Diametrul cilindrului, mm	150	200	250	430	400	450	500
Cursa, . . mm	130	130	130	160	160	210	260
Turația, rot/min	225	210	200	190	180	170	150
Diametrul țevii de aspirație și evacuare, mm	35/35	45/40	55/45	70/60	90/80	110/100	130/110
Diametrul și lățimea roții pt. curea, mm	800 × 70	800 × 70	800 + 100	1 200 × 120	1 500 × 150	1 800 180	2 000 + 170
Puterea motorului pentru vid de 70 % și de 90 %, kW	1,6—1,4	2,7—2,4	4—3,6	6,6—6	11—10	17—15	23—21

α) *Pompe uscate* (fig. 2). Aceste pompe servesc excluziv la aspirarea gazelor necondensabile. Cu ele se poate atinge, într'o singură treaptă, un vid de 10 mm col. Hg la 7 000 m³/h, sau, în două trepte, un vid de 10^{-1} mm col. Hg, la 3 000 m³/h.

In tabela 2 sunt date caracteristicele unor pompe cu sertărașe și compensație de presiune.

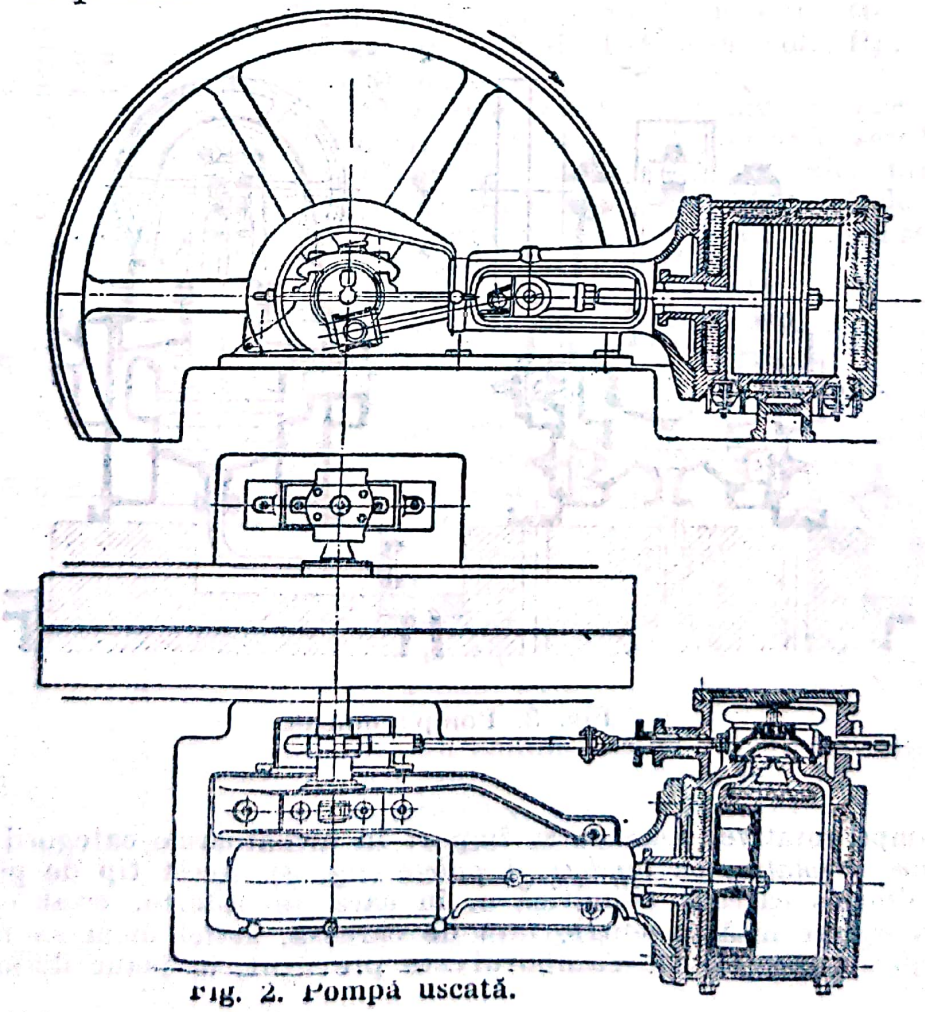


Fig. 2. Pompă uscată.

compensație de presiune *Tabela 2*

1 265	1 520	1 900	2 300	2 830	3 200	4 325
550	600	650	700	750	800	900
320	320	370	420	470	470	520
140	140	130	120	115	115	110
150/130	175/150	175/150	200/175	225/200	250/225	260/240
2 200 × 200	2 300 × 250	2 500 × 300	2 700 × 350	3 000 × 400	3 000 × 400	3 500 × 425
31—28	37—33	45—41	54—49	65—59	72—65	96—86

β) *Pompe umede* (fig. 3). Aceste pompe sunt folosite la evacuarea vaporilor condensabili și a gazelor corozive. În timpul refulării, se injectează o cantitate anumită de apă. Vidul final este de aproximativ 2 mm col. Hg, la un debit maxim de 1 600 m³/h.

In tabela 3 sunt date caracteristicele unor pompe diferențiale, în două trepte.

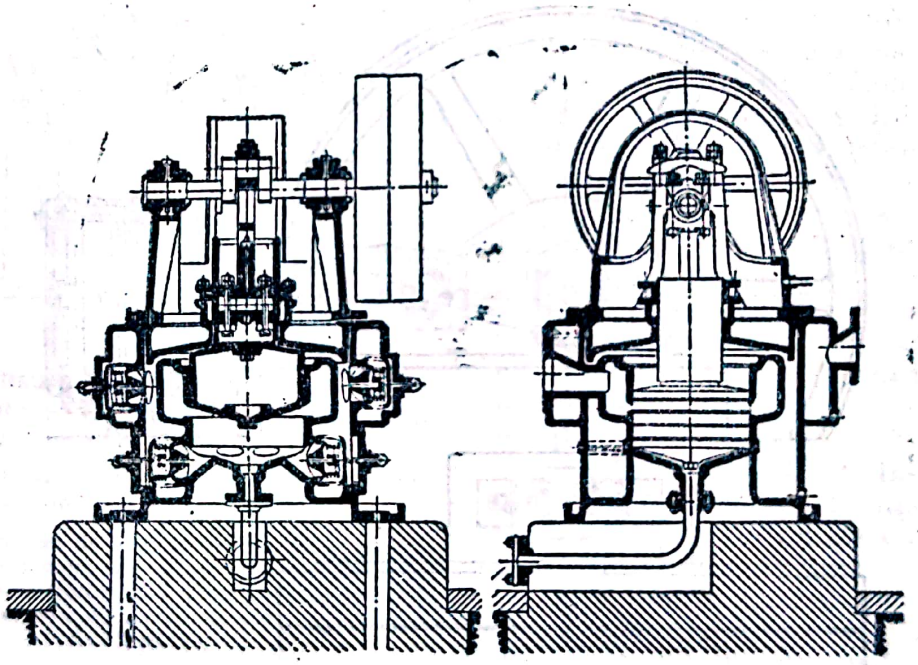


Fig. 3. Pompă umedă.

b) **Pompe rotative.** Acestea se împart în următoarele categorii :

α) *Pompe rotative cu tambur și palete* (fig. 4). Acest tip de pompă este construit dintr'o carcasă cilindrică *a*, în care se rotește, axat centric, un tambur *b*, așezat însă excentric față de carcasă, astfel încât să facă închidere etanșă cu peretele ei. Tamburul este prevăzut, în plane diametrale, cu

Tabela 3

Pompe umede diferențiale, în două trepte

Cilindree utilă, ... m³/h	50	100	160	250	350	500	700	900
Diametrul cilindrului, . . . mm	260/145	350/195	390/215	440/245	285/270	565/315	655/365	725/405
Cursa, ... mm	100	130	180	230	280	320	360	400
Turația, ... rot/min	210	190	170	160	150	140	130	120
Cantitatea maximă de apă, ... m³/h	12,5	25	40	62	85	125	175	225

șanțuri, în care alunecă paletele plane *c*, care realizează închiderea etanșă cu carcasa, datorită forței centrifuge sau prin arcuri. Gazul intră printr'o deschidere *d*, așezată lângă punctul de tangență a rotorului cu carcasa, și este evacuat printr'o altă deschidere *e*, apropiată de prima, dar așezată de cealaltă parte a punctului de tangentă. Intregul sistem se găsește într'o baie de ulei, care servește,

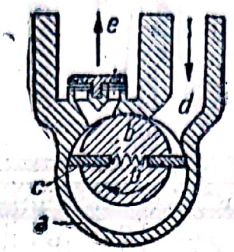


Fig. 4. Pompă rotativă cu ulei.

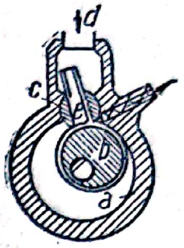


Fig. 5. Pompă rotativă cu tambur excentric.

în același timp, pentru etanșare și ungere. Cu acest tip de pompe se poate ajunge, prin montaj simplu, la un vid de $2 \cdot 10^{-3}$ mm col. Hg, la un debit de 1 200 m³/h. In montaj cu două trepte, se poate atinge un vid de 10^{-5} mm col. Hg, la un debit de 600 m³/h.

β) *Pompe rotative cu tambur excentric* (fig. 5). Acest tip de pompă funcționează asemănător cu cel precedent, cu deosebirea că aici tamburul *b* se rotește pe un arbore excentric față de tambur, dar centrată față de carcasa *a*. Tamburul se rostogolește etanș pe suprafața carcasei, iar delimitarea dintre spațiul de intrare și cel de evacuare este asigurată de o singură paletă *c*, care se mișcă într'o culisă, în peretele carcasei. Deasupra ventilului de evacuare se găsește, și aici, un strat de ulei care servește la ungere și la etanșare. Vidul și debitul care pot fi atinse sunt de același ordin de mărime ca la tipul precedent.

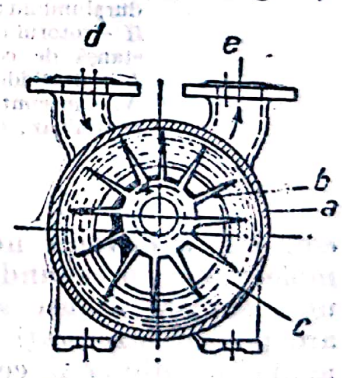


Fig. 6. Pompă cu inel de apă.

γ) *Pompe cu inel de apă* (fig. 6). Aceste pompe sunt identice cu compresoarele de același tip.

Ele sunt din ce în ce mai larg folosite. Modul de funcționare este următorul: în carcasa *a* se rotește, axat excentric, rotorul cu palete fixe *b*. Din cauza forței centrifuge, lichidul *c* formează un inel de etanșare. Aerul este aspirat prin orificiul *d*, și este evacuat prin *e*. Debitul maxim, la montajul

într'o singură treaptă, este de 3 400 m³/h, la un vid limită de 30 mm col. Hg, iar la montajul în două trepte se obţin 20 mm col. Hg, la un debit de 100 m³/h. Pompa suportă cantităţi destul de mari de lichid sau de condensabil în gazele absorbite.

In tabela 4 sunt date caracteristicele pompelor cu inel de apă.

δ) *Pompe moleculare* (fig. 7 şi 8). Deoarece pompele descrise mai sus au debite mici la un vid înaintat, pentru valori cuprinse între 10^{-2} şi 10^{-4} mm

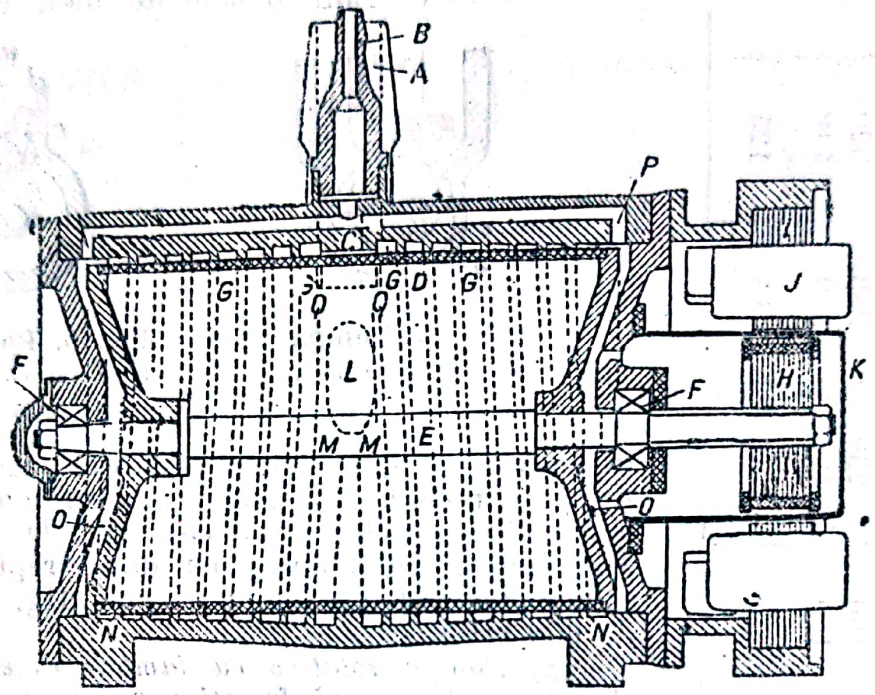


Fig. 7. Pompă moleculară de vid:

A — orificiul de presiune joasă; *B* — orificiul de presiune înaltă în legătură cu pompa de vid preliminar; *C* — corpul pompei; *D* — tambur de duraluminiu; *E* — arbore; *F* — rulmenţi; *G* — canale spirale cu pas contrar; *H* — rotorul motorului; *I* — statorul; *J* — bobinele statorului; *K* — capsulă etanşă de constantan, care închide rotorul în spaţiul vidului preliminar; *L* — deschiderea legăturii de vid înaintat; *M* — sfârşitul şanţurilor spirale; *N* — începutul şanţurilor spirale; *O*, *P* — canale de comunicare cu vidul preliminar; *Q* — sită de bronz (distanţa dintre rotor şi stator este exagerată, ca şi adâncimea şanţurilor).

col. Hg, a devenit necesară construirea pompelor cu debit mare. Pompele moleculare corespund acestor cerinţe. Ele funcţionează astfel: în interiorul unei carcase etanşe se învârteşte, cu viteză foarte mare, un rotor. Carcasa are pereţii înzestraţi cu şanţuri spirale, începând din mijloc spre capete, cu adâncime din ce în ce mai mică. Gazul de evacuat intră prin mijlocul piesei şi iese lateral. Când vidul este suficient de înaintat, astfel încât drumul liber mijlociu al moleculelor să fie mai mare decât dimensiunile şanţului, moleculele care lovesc rotorul vor fi deviate în sensul rotaţiei acestuia, iar energia imprimată nu se va pierde prin ciocniri cu alte molecule. In domeniul de presiune, în care viscozitatea gazului nu depinde de presiune, diferenţa de presiune dintre cele două orificii va fi dată de ecuaţia:

$$P_1 - P_2 = \frac{6\, l u \eta}{h^2} \qquad (2)$$

Tabela 4

Pompe cu inel de apă

Pentru debite mari, la vid mijlociu								Pentru debite mari, la vid înaintat												
Puterea necesară pentru un vid de maximum 96%	Debitul şi puterea necesară la un vid de						Turaţia (aproximativă)	Puterea necesară pentru un vid de maximum 99,5%	Debitul şi puterea necesară la un vid de										Turaţia (aproximativă)
	79%		60%		26%				98%		96%		94%		92%		90%		
kW	m³/mm	kW	m³/mm	kW	m³/mm	kW	rot/min	kW	m³/mm	kW	m³/mm	kW	m³/mm	kW	m³/mm	kW	m³/mm	kW	rot/min
6,1	2,5	5,3	2,9	4,4	2,9	3,4	1 450	3,1	1,2	3,3	1,7	3,4	2	3,5	2,2	3,7	2,3	3,8	1 450
7,2	3,4	6,4	4	5,5	4,1	4,3	1 450	4,85	2,2	5,1	2,9	5,3	3,2	5,5	3,3	5,8	3,3	6,1	1 450
9,5	4,6	8,5	5,4	7,6	5,6	6,3	1 450	5,6	2,65	5,9	4	6,3	4,6	6,6	4,7	7	4,7	7,4	1 450
14,2	6,1	13,3	7	12,1	7,2	10,2	1 450	10,2	3,6	10,3	5	10,4	5,3	10,6	5,4	10,8	5,4	11	960
14,8	6,6	13,8	7,5	12,8	7,6	10,5	960	12,6	7,5	13,1	8,8	13,7	9,2	14,3	9,3	14,7	9·3	15,2	960
18,9	9,7	17,9	10,4	16,7	10,4	14,6	960	18,5	13	19,2	15	20	15	21	15	22	15	23	960
24,5	13,5	24,5	14	23,5	14	22	960	24,6	17,5	25,4	17,9	26	18	26,6	18	27,2	18	28	960
28,5	16,5	28,5	16,7	25,5	16,7	23,5	960	28,4	22,6	29	26,2	29,8	26,6	30,8	26,6	32	26,6	33	730
38,3	26	38,5	26	35	26	29,2	730	37	30	37,5	33,5	28,7	33,6	40	33,6	41,4	33,6	43	730
51,5	32	51	32	47	32	40	730												

Scanned with OKEN Scanner

în care :

l este lungimea șanțului ;

u — viteza periferică a rotorului ;

η — viscozitatea ;

h — adâncimea șanțului, măsurată radial.

La presiuni joase, când viscozitatea gazului depinde de presiune, raportul presiunilor dela cele două orificii este dat de ecuația :

$$\frac{P_1}{P_2} = e^{bu} \qquad (2\,a)$$

în care :

e este baza logaritmilor naturali ;

b — o constantă, care depinde de natura gazului și de dimensiunile șanțului.

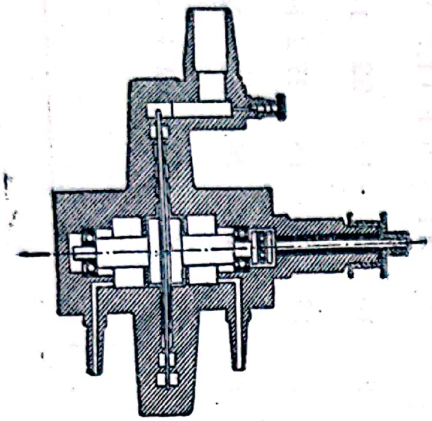


Fig. 8. Pompă moleculară de vid, cu disc.

In realitate, relațiile (2) și (2 a) se aplică simultan, deoarece, în partea centrală a pompei, este situat domeniul de presiune joasă, iar spre periferie, domeniul care se apropie de presiunea atmosferică.

Acest tip de pompă necesită un vid preliminar, realizat de o pompă relativ obișnuită. Se poate atinge un vid de 10^{-6} mm col. Hg.

2. Pompe cu antrenant

a) **Ejectoare.** Ejectorul este format din patru părți (fig. 9) :

— duza conică de intrare a fluidului motor ;

— duza de amestecare cu fluidul de antrenat ;

— gâtul cilindric ;

— difuzorul conic al ejectorului.

Modul de funcționare este următorul : fluidul motor intră prin duza conică, unde își transformă energia de presiune în energie cinetică. In duza de amestecare se face amestecul cu fluidul de antrenat, care se omogenizează în gâtul cilindric, în care trece cu viteză foarte mare. In difuzor, energia cinetică este din nou transformată în energie de presiune și amestecul este evacuat în atmosferă. Fluidul motor poate să fie apa, aburul, sau, în unele cazuri, vaporii de mercur.

Relația dintre energia cinetică, presiunea de evacuare și vidul realizat este următoarea :

$$\frac{w^2}{2} = \frac{\varkappa}{\varkappa - 1} \frac{P_k}{\rho_k} \left[\left(\frac{P_D}{P_k} \right)^{\frac{\varkappa - 1}{\varkappa}} - 1 \right], \qquad (3)$$

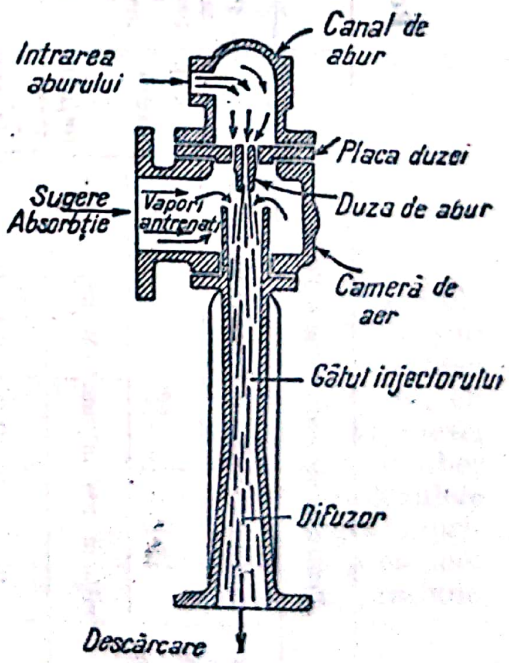


Fig. 9. Schema unui ejector cu abur.

în care :

$\varkappa$ este raportul dintre căldura specifică la presiune constantă și căldura specifică la volum constant (1,32 pentru abur);
ρ_k — densitatea la presiunea P_k, în g/cm³;
P_D — presiunea la orificiul de descărcare, în μbar;
P_k — presiunea dela orificiul de intrare, în μ bar;
w — viteza, în cm/s.

Aceste pompe se montează, deobicei, în mai multe trepte (fig. 10, 11), eventual cu condensatoare intermediare, în cazul aburului. Vidul obținut depinde de fluidul motor. In cazul apei, nu se poate depăși tensiunea de vapori a apei la temperatura de lucru, iar în cazul aburului, la ejectoarele în mai multe trepte, se ating 2—4 mm col. Hg.

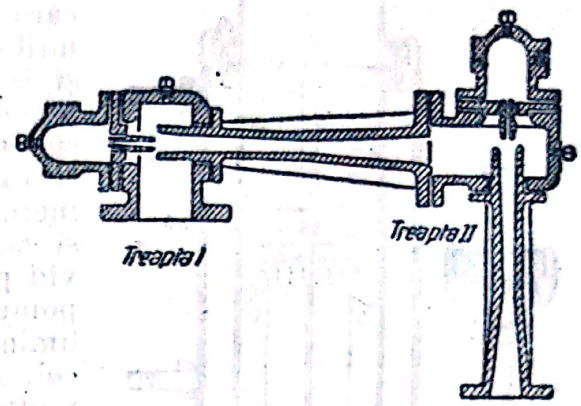


Fig. 10. Ejector cu două trepte, fără condensare.

Ejectoarele cu vapori de mercur sunt o variantă a pompelor de difuziune și vidul maxim atins este de 10^{-3} mm col. Hg. Ele necesită vid preliminar; prezintă, în schimb, avantajul unor debite mari în jurul vidului de 0,1 mm col. Hg.

b) **Pompe de difuziune.** Aceste pompe se bazează pe proprietatea gazelor de a difuza unul într'altul. Difuziunea se face cu atât mai repede, cu cât drumul liber mijlociu este mai mare. Deoarece, după teoria cinetică a gazelor, difu-

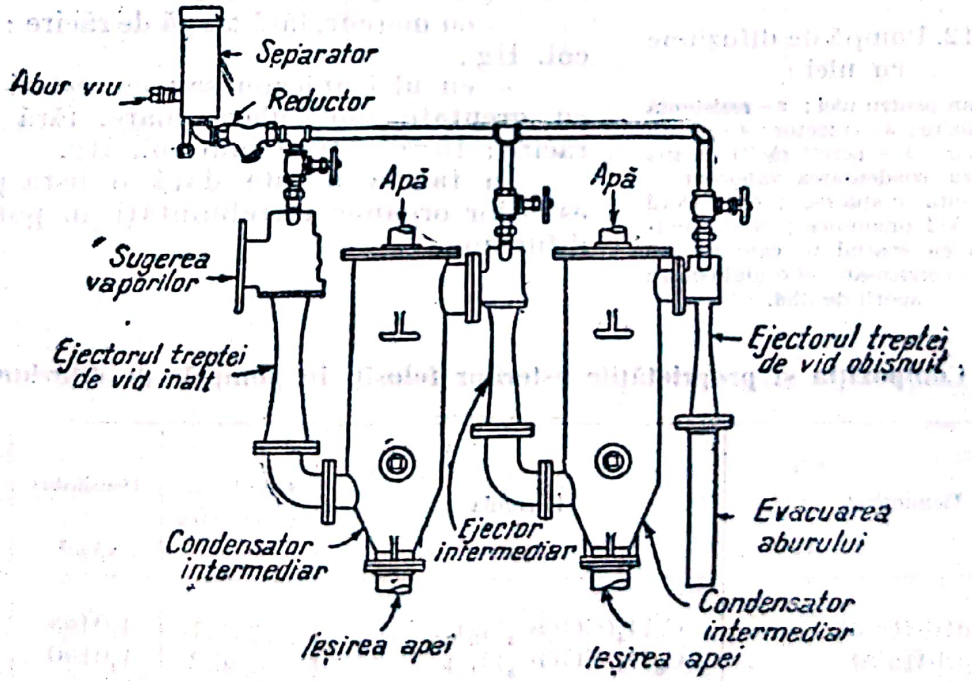


Fig. 11. Ejector cu trei trepte, cu condensare.

ziunea nu este funcție de presiunea totală, ci numai de presiuni parțiale, moleculele de gaz care trebue să fie eliminate pot să difuzeze într'un spațiu cu

presiune totală mai înaltă, dar în care presiunea lor parțială este mai joasă. Aceste proprietăți nu pot fi folosite decât la presiuni mai joase decât 0,1 mm col. Hg.

Fluidul motor (mercur sau ulei) se evaporă prin fierbere într'un bazin încălzit și, printr'o conductă de vapori, trece, prin fante, în spațiul de aspirație. Gazul de aspirat difuzează în spațiul vaporilor fluidului motor, printr'o intrare inelară, care trebue să fie mai mică decât drumul mijlociu al moleculelor de gaz, la temperatura și la presiunea de lucru. Difuziunea se face repede, ținând seamă de presiunea joasă din sistem. Amestecul de vapori de mercur și gaz, se răcește într'o zonă de condensare, de unde mercurul se întoarce în bazinul de evaporare și gazul de antrenat este evacuat de pompa de vid preliminar. In fig. 12 este reprezentată o pompă de difuziune cu ulei. Pentru vidul preliminar, care, deobicei, este de $10-10^{-2}$ mm col. Hg (după cum pompa are unul sau mai multe trepte), se folosesc, fie pompe rotative de ulei, fie un agregat compus dintr'o pompă de ulei și o pompă de ejecție cu vapori de mercur.

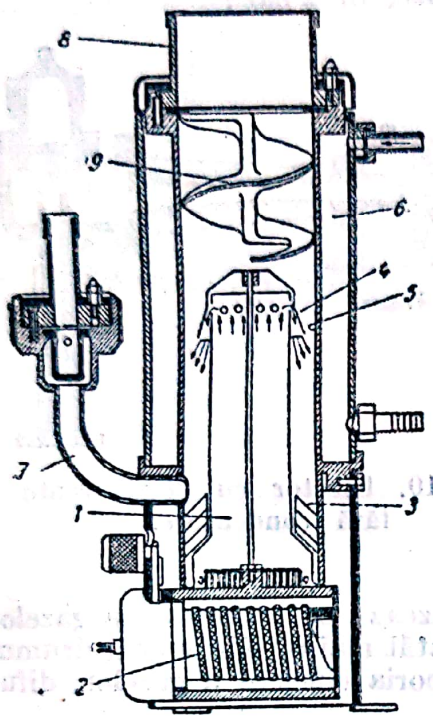


Fig. 12. Pompă de difuziune cu ulei :

1 — cazan pentru ulei ; *2* — rezistență de încălzire ; *3* — colector ; *4* — ieșirea vaporilor ; *5* — pereți răciți cu apă pentru condensarea vaporilor ; *6* — manta cu apă rece ; *7* — racord pentru vid preliminar ; *8* — comunicarea cu spațiul în care se face vid ; *9* — condensator elicoidal pentru vaporii de ulei.

Vidul final care se poate obține depinde de tensiunea de vapori a lichidului de antrenare ; astfel :

— cu mercur, cu trapă de răcire cu aer lichid : 10^{-6} mm col. Hg ;

— cu mercur, fără trapă de răcire : 10^{-3} mm col. Hg ;

— cu ulei apiezon sau cu esteri organici cu greutate moleculară mare, fără trapă de răcire ; 10^{-4} — 10^{-7} mm col. Hg.

In tabela 5 este dată o listă parțială a esterilor organici întrebuințați în pompele de difuziune.

Tabela 5

Compoziția și proprietățile esterilor folosiți în pompele de difuziune

Denumirea	Formula	Greutatea moleculară	Densitatea g/cm³	Diametrul molecular 10^8 cm
n-Dibutil-ftalat . .	$C_6H_4(COOC_4H_9)_2$	278,1	1,0465	8,54
i-Diamil-ftalat . . .	$C_6H_4(COOC_5H_{11})_2$	206,2	1,0190	8,90
Di-2-etil-hexil-ftalat	$C_6H_4(COOC_8K_{17})_2$	390,3	0,9796	9,78
n-Dibutil-sebacat . .	$C_8H_{16}(COOC_4H_9)_2$	314,3	0,933	9,25
i-Diamil-sebacat . .	$C_8H_{16}(COOOC_5H_{11})_2$	343,3	0,9251	9,55
Di-2-etil-hexil-sebacat	$C_8H_{16}(COOC_8H_{17})_2$	426,3	0,9103	10,32

Scanned with OKEN Scanner

In tabela 6 și 7 se găsesc tensiunile de vapori ale lichidelor folosite în pompele de difuziune.

Tabela 6

Tensiunile de vapori ale lichidelor folosite în pompele de difuziune

Denumirea	*A*	*B*	Temperatura, °C, pentru *P* (10^{-3} mm col. Hg)							*P* (10^{-3} mm col. Hg) la 25°C
			10^3	10^2	10	1	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	
n-Dibutil-ftalat	14,215	4 680	144	110	81	36	34	15	—1	$3{,}3 \cdot 10^{-3}$
i-Diamil-ftalat	13,60	4 610	162	124	93	66	43	22	5	$1{,}3 \cdot 10^{-2}$
Di-2-etil-hexil-ftalat	15,116	5 590	188	153	123	97	74	54	35	$2{,}3 \cdot 10^{-4}$
i-Diamil-sebacat	14,40	5 190	182	146	114	87	64	43	25	$1 \cdot 10^{-3}$
Di-2-etil-hexil-sebacat	14,26	5 514	215	177	142	114	89	68	50	$2 \cdot 10^{-3}$
Tri-*m*-crezil-fosfat	15,886	6 088	199	165	136	110	87	67	50	$3 \cdot 10^{-5}$
Tri-*p*-crezil-fosfat	15,223	5 926	212	175	144	116	92	71	52	$2 \cdot 10^{-5}$
Dibenzil sebacat	15,775	6 320	222	186	155	128	104	82	64	$4 \cdot 10^{-6}$
Difenil-clorurat	—	—	161	123	93	67	45	27	10	$8 \cdot 10^{-3}$
Ulei apiezon *A*	—	—	186	144	110	82	58	37	20	$2 \cdot 10^{-3}$
Ulei apiezon *B*	—	—	206	162	127	97	73	50	31	$4 \cdot 10^{-4}$
Ulei Sitton (C_nH_{2n} liniar)	—	—	209	167	132	103	77	57	38	$1{,}4 \cdot 10^{-4}$
Distilat din apiezon *B*	—	—	213	171	135	106	81	60	42	$9 \cdot 10^{-5}$

A și *B* sunt constante în formula: $\log P = A - \frac{B}{T}$.

Tabela 7

Tensiunile de vapori ale siliconilor (polimeri liniari)

Numărul atomilor de siliciu din moleculă	*A*	*B*	Temperatura, °C, pentru *P* (10^{-3} mm (col. Hg)					*P* (10^{-3} mm col. Hg) la 25°C
			10^4	10^2	1	10^{-2}	10^{-4}	
12	14,60	5 350	323	152	93	49	15	$4{,}4 \cdot 10^{-4}$
13	15,04	5 710	244	165	107	62	27	$7{,}6 \cdot 10^{-5}$
14	15,48	6 070	256	177	119	74	39	$1{,}3 \cdot 10^{-5}$
15	15,93	6 430	266	189	131	86	50	$2{,}2 \cdot 10^{-6}$
16	16,37	6 790	276	200	142	97	60	$3{,}8 \cdot 10^{-7}$
17	16,81	7 150	285	210	152	107	70	$6{,}5 \cdot 10^{-8}$
18	17,25	7 510	294	219	162	117	80	$1{,}2 \cdot 10^{-8}$

Scanned with OKEN Scanner

ALEGEREA POMPELOR

La alegerea pompelor trebue să se țină seamă, de următorii factori:

a) calitatea vidului care urmează să fie obținut;

b) natura gazelor care urmează să fie evacuate: gaze necondensabile, vapori sau amestecuri;

c) corozivitatea gazelor și a vaporilor de evacuat;

d) debitul pompei, pentru a evacua sistemul în timpul necesar.

In tabela 8 este arătată, schematic, influența acestor factori la alegerea pompelor.

Pentru vapori și gaze corozive se vor utiliza numai pompe cu circulație de lichid sau, mai bine, ejectoare cu abur sau apă.

Tabela 8

Schemă pentru alegerea pompelor

Calitatea vidului	Gaze necondensabile		Amestecuri		Vapori	
	debit		debit		debit	
	mic	mare	mic	mare	mic	mare
Vid parțial	Pompă cu piston (tip uscat)	Pompă rotativă Pompă cu inel	Pompă cu piston (tip umed)	Pompă umedă Pompă cu inel	Pompă umedă Ejector Pompă cu inel	Pompă umedă Pompă cu inel
Vid mediu	Pompă rotativă Ejector cu mercur	Ejector cu mercur	Ejector cu mercur	Ejector cu mercur	—	—
Vid înaintat	Pompă de difuziune cuplată cu pompă rotativă	Pompă de difuziune cuplată cu ejectoare cu mercur și pompe rotative	—	—	—	—

INSTALAȚII AUXILIARE

Instalațiile auxiliare cuprind:

— Conductele și robinetele, care trebue să fie cât mai etanșe pentru a nu mări inutil solicitarea pompelor.

— Aparatele de protecție: filtru și turnuri de absorbție, astfel construite, încât să nu introducă pierderi de presiune prin straturile de lichid. Cu aceste aparate se realizează protecția pompelor împotriva impurităților mecanice și a gazelor corozive.

— Trapele de răcire, care trebue să prezinte minimul de rezistență posibilă la trecerea gazelor; ele vor fi dimensionate cât se poate de larg.

— Aparatele pentru măsurarea vidului, care se împart în următoarele categorii :

1. Aparate cu tub metalic elastic, de tipul manometrelor obișnuite ; ele poartă numele, în general, de vacuummetre. Sunt folosite la presiuni mai înalte decât 20 mm col. Hg și sunt foarte mult utilizate în instalațiile curente.

2. Manometre cu lichid (în general cu mercur), în tuburi în formă de U, cu ramură închisă sau deschisă. In cazul unor construcții speciale, pot fi utilizate până la 0,1 mm col. Hg.

3. Manometre cu comprimare (fig. 13), care măsoară vidul prin comprimarea unui volum cunoscut de gaz, până la o presiune finală cunoscută. Nu pot fi folosite pentru vapori, deoarece aceștia provoacă erori prin condensarea lor la comprimare. In consecință, manometrele cu comprimare măsoară presiunea parțială a gazelor permanente din instalația de vid. Ele dau valori absolute pentru presiune, ceeace înseamnă că nu trebue etalonate în comparație cu un alt aparat pentru măsurarea vidului. Deaceea se utilizează la etalonarea aparatelor pentru măsurarea vidului care nu dau valori absolute pentru presiune. Manometrele cu comprimare lucrează între 10 și 10^{-6} mm col.Hg. Prezintă desavantajul că nu permit citirea continuă.

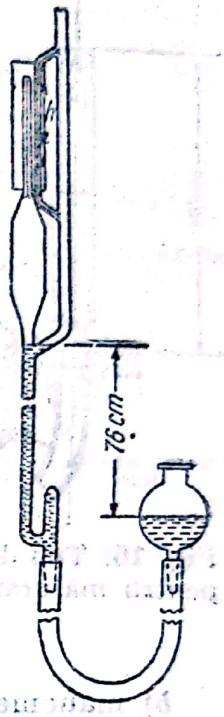


Fig. 13. Manometru de comprimare.

4. Manometre la care este folosită descărcarea electrică în gaze rarefiate (fig. 14). Tuburile de descărcare se folosesc pentru măsurarea aproximativă a vidului între 10 și 10^{-3} mm col. Hg. Vidul se apreciază după aspectul descărcării.

Pentru a putea măsura vidul prin descărcare în gaze, trebue măsurat curentul în timpul descărcării. Deoarece tensiunea necesară descărcării este foarte înaltă la presiuni joase, iar curentul este foarte slab, se pune un magnet permanent în jurul electrozilor, astfel încât electronii sunt deviați din traiectoria lor dealungul liniilor de forță electrice și parcurg un drum mult mai lung decât cel parcurs în absența magnetului. Mărirea traiectoriei înseamnă mărirea șanselor pentru producerea ionizărilor și, deci, existența unui curent de descărcare, care poate fi măsurat, chiar la presiunea de 10^{-5} mm col. Hg. Instrumentul construit după acest principiu lucrează între 10^{-3} și 10^{-5} mm col. Hg ; el indică presiunea totală din instalație și trebue etalonat, indicațiile sale depinzând de natura gazului din instalație (fig. 15).

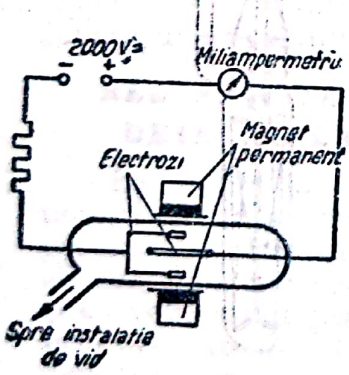


Fig. 14. Manometru cu descărcare în gaze.

5. Manometre la care este folosită deformarea elastică a unei membrane de sticlă sau a unei spirale de cuarț (fig. 16). Ele prezintă desavantajul de a fi fragile, însă dau valori exacte între 1 și 10^{-3} mm col. Hg ; indică presiunea totală din instalație ; dau valori absolute pentru presiune.

6. Manometre la care este folosit impulsul dat de moleculele care trec de pe o suprafață caldă pe una rece (fig. 17). Ele derivă din radiometrul lui Crookes ; sunt utilizate între 10^{-3} și 10^{-6} mm col. Hg ; indică presiunea totală din instalație. Unele modele dau chiar valori absolute pentru presiune ; îngeneral, prezintă avantajul că, practic, curba lor de etalonare nu depinde de natura gazului din instalație.

7. Manometre bazate pe conductivitatea termică. Acestea sunt de două categorii :

a) manometre cu termocupluri (fig. 18), cu care se măsoară căldura transmisă între un filament încălzit și un termocuplu ;

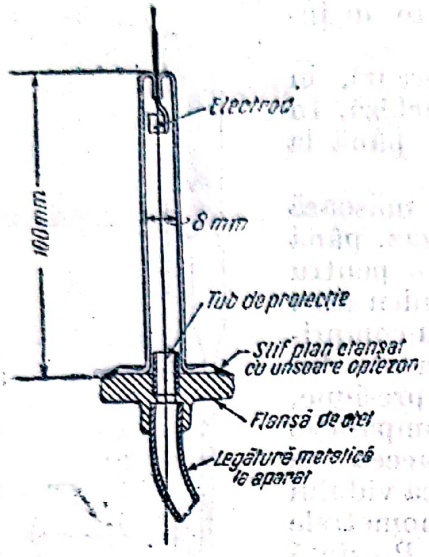


Fig. 15. Tub de descărcare pentru măsurarea vidului.

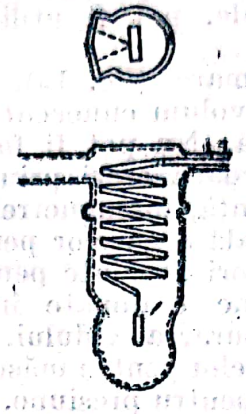


Fig. 16. Manometru cu spirală de cuarț.

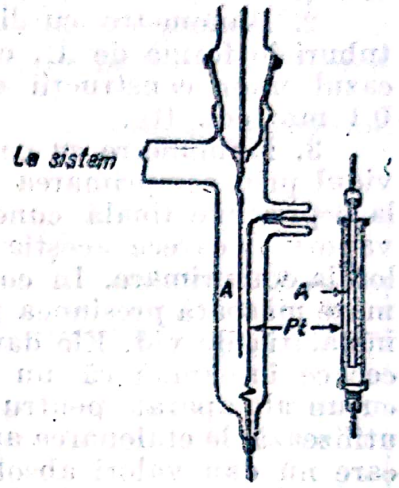


Fig. 17. Manometru cu impuls molecular.

b) manometre cu rezistență (fig. 19), care măsoară pierderea de căldură a unui fir încălzit cu un curent constant (pierderea de căldură fiind funcție de concentrația gazului, deci de presiunea lui) ; sunt instrumente rezistente, dar prezintă desavantajul de a necesita etalonări frecvente ; lucrează între 1 și 10^{-3} mm col. Hg.

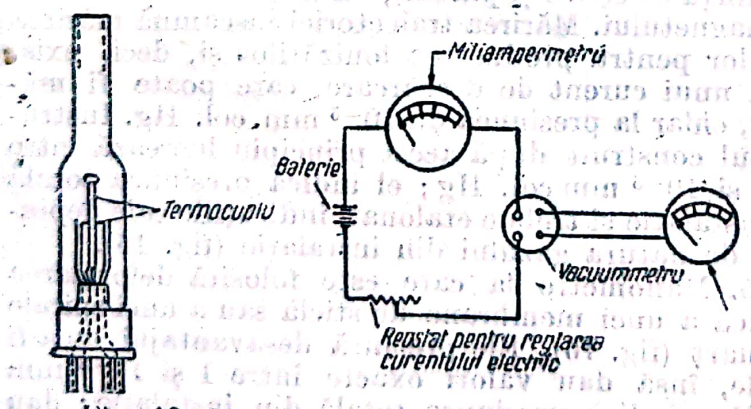


Fig. 18. Manometru cu termocuplu și circuit auxiliar.

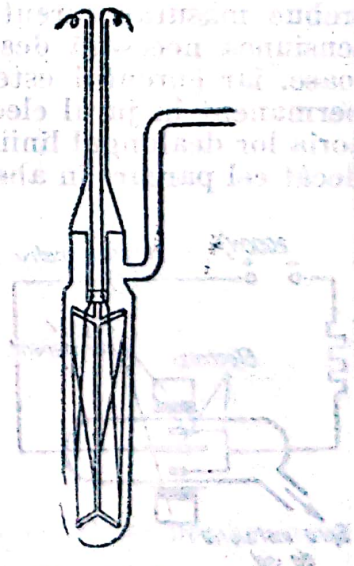


Fig. 19. Manometru cu rezistență.

8. Manometre cu ionizare, care sunt bazate pe principiul lămpii cu trei electrozi (fig. 20). Măsoară curentul de ionizare produs de moleculele ionizate prin ciocnire cu electronii produși de filament. Valorile obținute sunt funcție

de presiune. Sunt aparate sensibile, indicate pentru vid de 10^{-2}—10^{-8} mm col. Hg. Indică presiunea totală din instalaţie ; indicaţiile depind de natura gazului.

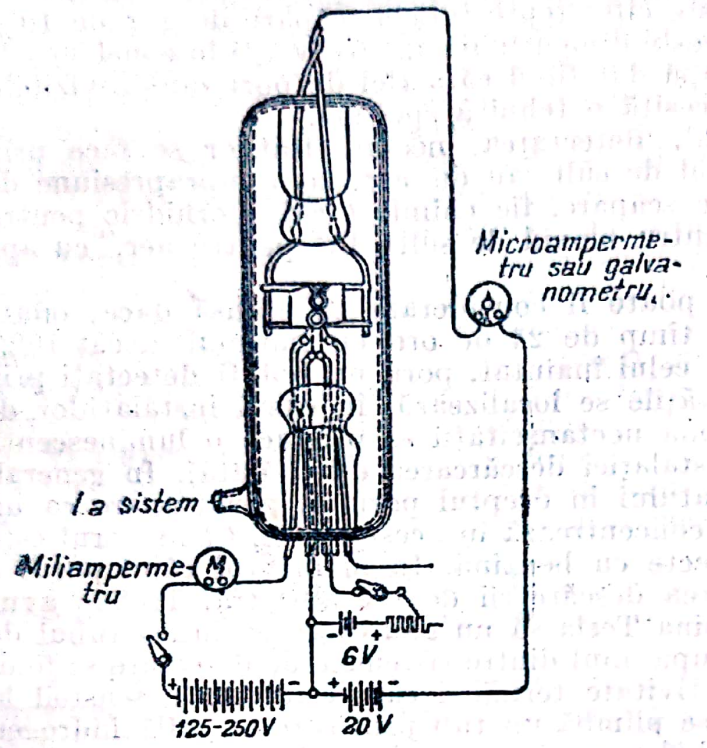


Fig. 20. Manometru cu ionizare.

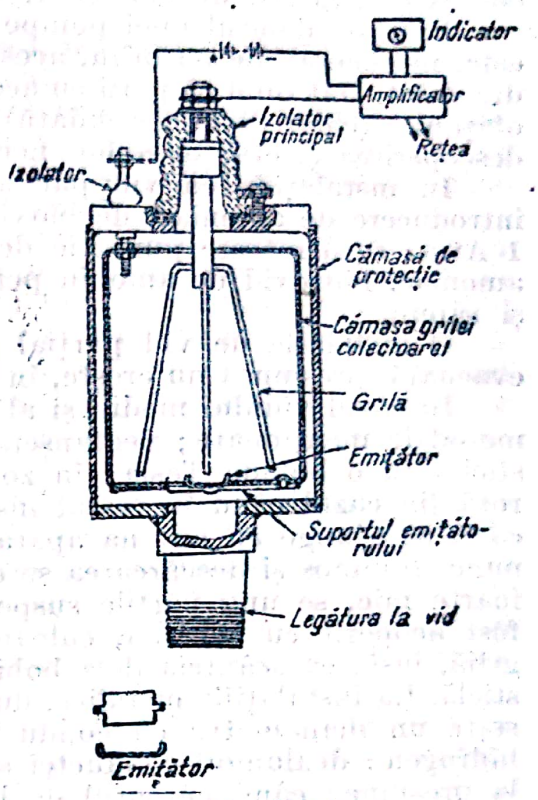


Fig. 21. Alfatron.

Din aceeaşi categorie fac parte şi manometrele cu ionizare produsă de o sursă radioactivă, numite „alfatroane" (fig. 21). Sunt folosite pentru vid de 10—10^{-3} mm col. Hg.

In fig. 22 este arătat domeniul pe care îl acoperă diferitele tipuri de vacuummetre, în funcţie de principiul lor de lucru.

NEETANŞEITĂŢILE ŞI DETECTAREA LOR

La alegerea tipului de pompă de vid pentru evacuarea gazelor şi a vaporilor dintr'un sistem, trebue să se ţină seamă şi de volumul de gaze care intră prin neetanşeităţi. Cu cât vidul este mai înaintat, cu atât pătrunderea gazelor în sistem, datorită neetanşeităţilor, duce la perturbaţii mai mari. Pentru a exemplifica acest lucru, se consideră următorul caz :

Un por cu diametrul de $5 \cdot 10^{-4}$ mm, într'un perete cu

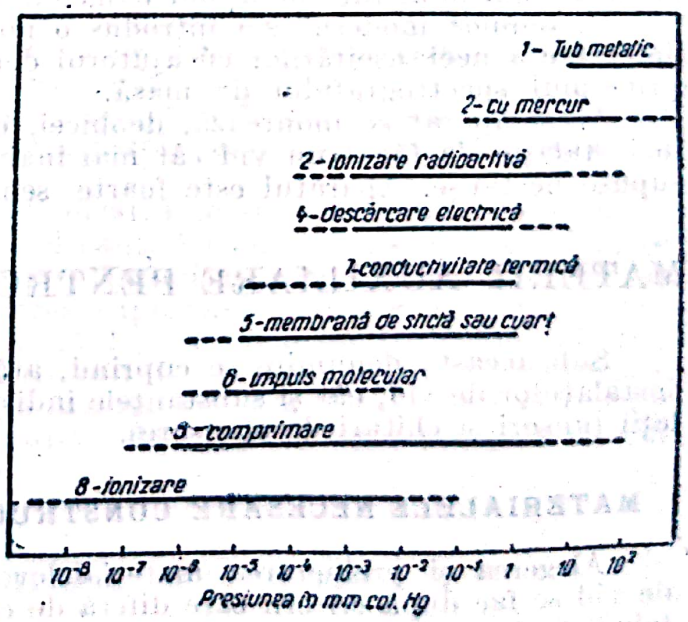


Fig .22. Domeniul de utilizare al vacuummetrelor.

grosimea de 1 mm, permite o scăpare de gaz de 3,75 μl/h, adică, la un vid de 1 mm col. Hg, trec $3{,}75 \cdot 10^{-3}$ l/h, în timp ce la un vid de 10^{-6} mm col. Hg, scăparea de gaz va fi de $3{,}75 \cdot 10^{-3}$ l/h = 3,75 m³/h.

Față de debitul unei pompe de difuziune cu ulei pentru laborator, care este, în general, de 35 m³/h, aceste cifre reprezintă o scăpare de gaz de 10% din debit. Dat fiind că porii cu aceste dimensiuni sunt frecvenți în construcțiile obișnuite (chiar de sticlă sudată) și dat fiind că astfel de pori sunt invizibili, descoperirea și etanșarea lor necesită o tehnică specială.

In instalațiile cu vid parțial, detectarea neetanșeităților se face prin introducere de amoniac, de bioxid de sulf sau de aer, la o suprapresiune de 1 Atm; se urmăresc punctele de scăpare, fie chimic (acid clorhidric pentru amoniac, hidroxid de amoniu pentru bioxid de sulf), fie, pentru aer, cu apă și săpun.

O instalație de vid parțial poate fi considerată ca etanșă dacă, odată evacuată, presiunea nu crește, în timp de 24 de ore, cu mai mult decât 10%.

In cazul vidului mediu și al celui înaintat, porii nu pot fi detectați prin metodele menționate; neetanșeitățile se localizează, în cazul instalațiilor de sticlă, cu o bobină Tesla: în zona neetanșeității se produce o luminescență roză (în cazul când în restul instalației descărcarea este tăiată). In general, când se ajunge cu antena aparatului în dreptul porului, porul apare ca un punct luminos și descărcarea se concentrează în acest punct. Când porul este foarte mic, se ung părțile suspecte cu benzină. In momentul când porul a fost acoperit cu benzină, culoarea descărcării devine albastră. Trebue avut grijă, însă, ca scânteia dela bobina Tesla să nu găurească ea însăși tubul de sticlă. La instalațiile metalice, după unul dintre sistemele de detectare se folosește un manometru cu conductivitate termică, care este foarte sensibil la hidrogen: dealungul conductei se plimbă un tub prin care se suflă hidrogen la presiune; când curentul de hidrogen trece în dreptul unei neetanșeități, manometrul va arăta o presiune mai înaltă. Detectarea trebue făcută pe secțiuni, deoarece sensibilitatea sistemului este destul de mică; dacă hidrogenul se diluează cu aerul introdus prin alte neetanșeități, nu mai pot fi localizate punctele de scăpare. Se poate lucra și cu un manometru de ionizare cu filament de wolfram, întrebuințând oxigenul drept gaz indicator.

In tehnica modernă s'a introdus o nouă metodă, rapidă și comodă, de detectare a neetanșeităților cu ajutorul detectorului cu heliu, construit după principiul spectrografului de masă.

Acest aparat se montează, deobicei, în conducta de evacuare; după ce în instalație s'a făcut un vid cât mai înaintat, se suflă heliu în locurile presupuse neetanșe. Aparatul este foarte sensibil.

MATERII AUXILIARE PENTRU INSTALAȚIILE DE VID

Sub această denumire se cuprind, atât materialele necesare construcției instalațiilor de vid, cât și substanțele indispensabile funcționării acestor instalații (unsori și chituri de etanșare).

MATERIALELE NECESARE CONSTRUCȚIEI INSTALAȚIILOR DE VID

Alegerea și prelucrarea materialelor destinate construcției instalațiilor de vid se fac după criterii care diferă de cele aplicate în celelalte domenii ale tehnicei. Aceste materiale trebue să aibă, în primul rând, o tensiune cât mai joasă de vapori, iar degazarea lor trebue să se facă ușor. Afară de aceste două

criterii generale, se adaugă necesitatea unei rezistențe bune față de coroziune și, în unele cazuri, a unei suficiente rezistențe mecanice la temperaturi înalte.

In cele ce urmează vor fi trecute în revistă, pe scurt, materialele frecvent întrebuințate la construcția instalațiilor de vid.

α) *Sticlă, cuarț, porțelan.* Se caracterizează prin tensiune joasă de vapori și cantități mici de gaz adsorbite. Vaporii de apă adsorbiți sunt îndepărtați prin încălzire. Sunt materialele cele mai adecvate și cele mai frecvent întrebuințate la construcția instalațiilor de vid înaintat.

β) *Fier.* In formă laminată, sau de țevi trase, fierul este etanș. Țevile trase fără sudură sunt utilizate, în primul rând, pentru conducte de vid. Topit în vid și tras în plăci subțiri, fierul cedează cantități mici de gaz în vid. Mai ales sub această formă, este utilizat în instalațiile pentru fabricarea tuburilor electronice. Când este necesară o rezistență mare la coroziune, se recomandă oțeluri speciale, ca V2A, etc. Când se utilizează fierul la instalațiile de vid, trebue să se țină seamă de permeabilitatea lui față de hidrogenul atomic.

γ) *Cupru.* In formă laminată și de țevi trase, cuprul este etanș. Calitatea cea mai importantă a cuprului este impermeabilitatea sa față de difuziunea gazelor. Solubilitatea oxidului de cupru permite întrebuințarea cuprului la realizarea trecerilor metal-sticlă.

δ) *Aluminiu.* Are calitatea de a fi etanș și sub formă de foițe subțiri (grosimea de 0,001 — 0,1 mm). Deaceea se întrebuințează mai ales la tuburi de raze X și în electronică.

ε) *Argint și platină.* Se caracterizează prin marea lor rezistență față de coroziune. Pot fi trase în foițe subțiri care prezintă etanșeitate la vid înaintat. La utilizarea argintului trebue să se țină seamă de permeabilitatea lui față de oxigen.

ς) *Mercur.* Are utilizările cele mai multiple și variate în tehnica vidului. Calitățile mercurului constau în faptul că e lichid la temperatura obișnuită, are o bună rezistență față de coroziune cum și o bună rezistență termică și are o tensiune de vapori destul de joasă ($1{,}3 \cdot 10^{-3}$ mm col. Hg, la 20°C).

η) *Aliaje de cupru.* Alama nu este recomandabilă la instalațiile de vid înaintat, deoarece, în jurul temperaturii de 200°C, zincul începe să se evapore, astfel încât degazarea instalației devine imposibilă.

Totuși, tombacul are o utilizare largă, sub formă de conducte sau de piese elastice de legătură, deoarece, în general, aceste piese nu sunt expuse la temperaturi mai înalte decât 100°C.

ϑ) *Cauciuc și materiale sintetice.* Utilizarea acestor materiale trebue făcută cu precauție, fiindcă ele cedează în vid cantități mari de gaze. Acest fapt se datorește în mare parte plastifianților. Luând măsuri speciale (fierbere în hidroxid de sodiu, uscarea și acoperirea suprafețelor cu unsoare pentru vid), cauciucul poate fi întrebuințat chiar până la un vid de 10^{-4} mm col. Hg. Sub formă de tuburi cu pereți groși (tuburi de vid), cauciucul are o utilizare largă în tehnica vidului, și anume în instalațiile care lucrează cu vid mediu sau în instalațiile de vid înaintat (tuburi de legătură între pompele de vid preliminar și pompele de difuziune).

UNSORI ȘI CHITURI PENTRU VID

Substanțele uzuale care fac parte din această categorie, cum și proprietățile lor, sunt indicate în tabela 9.

Unsori şi chituri

Substanţa	Compoziţia chimică	Greutatea moleculară	Densitatea	Tensiunea de vapori mm col. Hg
Unsoare Ramsay	Parafină + vaselină + cauciuc	—	—	10^{-4} la 20°C
Unsoare apiezon M	Hidrocarburi grele	650	0,87	Proaspăt $1 \cdot 10^{-5}$ Degazat $< 1 \cdot 10^{-8}$
Unsoare apiezon L	Hidrocarburi grele	500	0,86	Proaspăt $5 \cdot 10^{-5}$ Degazat $< 1 \cdot 10^{-8}$
Unsoare apiezon N	Hidrocarburi grele + cauciuc	900	0,86	Proaspăt $< 10^{-3}$ Degazat $< 1 \cdot 10^{-8}$
Unsore pentru vid înaintat	Siliconi	—	—	—
Chit apiezon Q (moale)	Vaselină + substanţe uleioase + materiale de umplutură (anorganice)	—	> 1	110
Chit apiezon W (consistent)	„	—	> 1	10^{-3} la 180°C
Piceinnă	Bitum + şelac + cauciuc	—	—	$3-4 \cdot 10^{-4}$ la 20°C
Bitum IV (OST 1296/508)	Hidrocarburi grele	—	—	10^{-6} la 20°C
Bitum V (OST 1296/508)	„	—	—	10^{-6} la 20°C
Ceară „universală”	Ceară de albine + terebentină curăţită	—	—	$1 \cdot 10^{-3}$ la 20°C
Chit Mendeleev	Ceară + colofoniu + material de umplutură (miniu de fier) + ulei de in fiert	—	—	—
Lacuri gliptalice	Produs de condensare între glicerină şi anhidridă ftalică	—	—	$\sim 2 \cdot 10^{-4}$
Ciment Khatinski	Şelac + ulei de antracen	—	—	$2 \cdot 10^{-3}$

Tabela 9

pentru vid

Temperatura maximă de lucru °C	Punctul de înmuiere °C	Punctul de fierbere °C	Utilizarea	Solventul
25...30	—	—	Șlifuri și robinte	Benzen, benzină
25	—	55	Șlifuri	Benzen, benzină
30	—	45	Șlifuri și robinete	Benzen, benzină
30	—	—	Șlifuri și robinete	Benzen, benzină
200	—	>300	Șlifuri și robinete	Benzen, benzină
30	60	—	Legături fără rodaj	Benzen, benzină, terebentină
80	100	—	,,	Greu solubil
60	80	—	Fisuri, treceri de sârmă legături fără rodaj	Benzen, benzină, terebentină
60	70	—	,,	,,
80	90	—	,,	,,
80	100	—	,,	,,
—	50	—	,,	Amestec de $CCl_4 + C_2H_5OH$
200	—	—	,,	,,
50	60—80	—	,,	,,

CALCULUL INSTALAȚIILOR DE VID

Cu toată marea desvoltare a tehnicii vidului, elementele principale ale unei instalații de vid au rămas, practic, aceleași. Totuși, creșterea mare a debitelor și a volumelor de evacuat a adus schimbări importante în tehnica dimensionării aparaturii. In cazul instalațiilor cu volum și debit mic, neetanșeitățile, gazele adsorbite de pereții aparaturii și degajările de gaz din substanțele din aparat, constitue preocuparea principală; în schimb, dimensionarea conductelor poate fi făcută după o regulă simplă: conducte cât mai scurte și cu diametrul maxim posibil. In instalațiile cu volum mare, însă, din cauza pompelor cu debit foarte mari, scăpările de gaze pot fi tolerate; în schimb, conductele trebue să fie cât mai exact dimensionate.

O instalație de vid înaintat se compune, în general, din următoarele elemente:

1) vasul, de V litri, care trebue evacuat și menținut la o presiune P_0 (mm col. Hg);

2) conexiunea, cu conductanța C_1, care leagă vasul cu pompa de difuziune;

3) pompa de difuziune, cu debitul S_p la presiunea P_0, și care necesită un vid preliminar P_f (mm col. Hg);

4) conexiunea, de conductanță C_2, dintre pompa de difuziune și pompa de vid preliminar;

5) pompa de vid preliminar, cu debitul S_f la presiunea P_f.

Caracteristicele de scurgere într'o conductă de vid pot fi exprimate în diferite moduri, dar calculul cel mai ușor se face cu ajutorul conductanței.

Conductanța se definește cu ecuația:

$$C = \frac{Q}{P_1 - P_2} = \frac{PV}{P_1 - P_2}, \qquad (4)$$

unde Q este cantitatea de gaz, exprimată în unități de presiune și de volum, pe unitatea de timp.

Conductanța are, deci, dimensiunile unui debit (volum pe unitatea de timp) și reprezintă volumul de gaz, măsurat la presiunea de intrare, care intră în conductă, pe secundă, dacă presiunea la ieșire este neglijabilă.

Prin urmare, conductanța este o funcție dependentă de forma geometrică a conductei, de anumite proprietăți fizice ale gazului și, eventual, de presiune. In adevăr, conductanța, în cele două tipuri de curgere întâlnite frecvent în conductele de vid, va fi independentă de presiune într'unul din cazuri (curgere moleculară), iar în celălalt caz, va fi proporțională cu presiunea (curgere laminară).

Din definiția conductanței rezultă două ecuații de bază:

α) *Conductanța unor conducte în serie.* Fie C_1, $C_2 \ldots C_n$, conductanțele a n elemente în serie. Dacă temperatura este constantă și presiunea continuă, debitul este același pe întregul parcurs, și se poate scrie ecuația:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} + \ldots + \frac{1}{C_n} \qquad (5)$$

β) *Conductanța unor conducte în paralel.* In condiții identice cu cele de mai sus, pentru conductanța cu n elemente în paralel se poate scrie ecuația:

$$C = C_1 + C_2 + \ldots + C_n \qquad (6)$$

Aceste două relații permit calcularea unui sistem complicat, prin simpla însumare a conductanțelor tuturor elementelor constituente simple, în care poate fi descompus sistemul.

O a treia ecuație importantă pentru calculul sistemelor de vid stabilește relația dintre debitul pompei, conductanța sistemului și debitul real de evacuare.

Volumul de gaz (măsurat la presiunea de admitere) care intră în pompă pe secundă, este numit debit de pompare (viteză de pompare) sau de evacuare și se notează cu S. Debitul S', cu care o pompă de debit S evacuează aparatul printr'o conductă de conductanță C, se deduce din ecuația:

$$\frac{1}{S'} = \frac{1}{S} + \frac{1}{C} \qquad (7)$$

S' este numit și debit real de evacuare (viteză reală de pompare); din ecuația (7) rezultă că el tinde cu atât mai mult să se apropie de valoarea debitului pompei, cu cât C este mai mare. Toate eforturile, la proiectarea unui sistem de vid, vor fi îndreptate spre realizarea unei conductanțe cât mai mari, pentru a nu pierde nimic din debitul pompei.

In cele ce urmează se arată cum se calculează conductanța fiecărui element în parte și cum se alege debitul pompelor în funcție de dimensiunile părților componente, de proprietățile fizice ale gazului și de natura curgerii.

La aparatele de vid se întâlnesc două moduri de curgere:

1) curgerea moleculară, care apare când drumul liber mijlociu al moleculelor de gaz este mai mare sau de același ordin de mărime cu diametrul conductei;

2) curgerea laminară, când drumul liber mijlociu este mult mai mic decât diametrul conductei.

Deoarece trecerea dela un mod de curgere la celălalt se face gradat și în funcție de variația presiunii, există un domeniu intermediar destul de larg, numit curgere de transiție.

Drumul liber mijlociu L se calculează, pe baza teoriei cinetice a gazelor, cu formula (1):

$$L = 8{,}589\,\frac{\eta}{P}\sqrt{\frac{T}{M}}. \qquad (1)$$

In tabela 10 sunt date valorile lui L, în cm, pentru aer ($\eta = 1{,}815 \cdot 10^{-4}$ P; $M = 29$ g/mol), la 20°C (293 °K) și la diferite presiuni. Rezultă că, începând dela 10^{-3} mm col. Hg, curgerea devine laminară.

Tabela 10

Valoarea lui L pentru aer, la 20 °C și la diferite presiuni

P mm col. Hg	L cm
760	$8{,}21 \cdot 10^{-6}$
10	$5{,}04 \cdot 10^{-4}$
10^{-2}	$5{,}04 \cdot 10^{-1}$
10^{-3}	5,04

In aparatele cu vid mediu și parțial vor domina curgerea de transiție și curgerea laminară.

α) *Curgerea moleculară.* Ecuația generală pentru calculul conductanței este:

$$C = cf\sqrt{\frac{T}{M}}, \qquad (8)$$

în care:

C este conductanța, în l/s.

$\sqrt{\frac{T}{M}} = 3{,}207$ — pentru aer la 25°C;

c și f au valori diferite după forma conductei (v. tabela 11):

Tabela 11

Constantele c şi f din ecuaţia (9)

Forma conductei	c	f	C pentru aer la 25°C
Orificiu circular	11,428	r^2	36,66
Tub lung, cu secţiune uniformă	19,400	$\frac{A^2}{Hl}$	62,22
Tub lung cilindric	30,480	$\frac{r^3}{l}$	97,75
Tub lung, cu secţiune dreptunghiulară a şi b	9,700	$\frac{a^2b^2}{(a+b)l}$	31,11

r este raza orificiului sau a conductei, în cm;
A — secţiunea, în cm²;
H — perimetrul, în cm;
l — lungimea, în cm;
a şi b — laturile conductei, în cm.

Valorile date de ecuaţia (8) sunt juste numai pentru tuburi lungi. Pentru tuburi scurte, ecuaţia mai exactă şi care ţine seamă şi de corecţia de capăt este:

$$C = \frac{KAv_a}{4} = KC_0 \qquad (9)$$

în care:

v_a este viteza medie a moleculelor, la temperatura T;
C_0 — conductanţa pentru un orificiu circular; calculată cu ecuaţia respectivă (v. tabela 11)

pentru un orificiu oarecare

$$C_0 = 3{,}638\, A \sqrt{\frac{T}{M}}, \qquad (10)$$

unde:

A este suprafaţa, în cm²;
K — factor de corecţie, în funcţie de raportul l/r valorile lui sunt date în tabela 12.

Tabela 12

Factorul K în funcţie de raportul $\frac{l}{r}$, pentru conducte circulare

l/r	K	l/r	K	l/r	K
0	1	1,7	0,5518	8,0	0,2316
0,1	0,9524	1,8	0,5384	9,0	0,2131
0,2	0,9092	1,9	0,5256	10	0,1973
0,3	0,8699	2,0	0,5136	12	0,1719
0,4	0,8341	2,2	0,4914	14	0,1523
0,5	0,8013	2,4	0,7711	16	0,1367
0,6	0,7711	2,6	0,4527	18	0,1240

Scanned with OKEN Scanner

(*Tabela 12 sontinuare*)

l/r	K	l/r	K	l/r	K
0,7	0,7434	2,8	0,4359	20	0,1135
0,8	0,7177	3,0	0,4205	30	0,0797
0,9	0,6940	3,2	0,4062	40	0,0613
1,0	0,6720	3,4	0,3931	50	0,0499
1,1	0,6514	3,6	0,3809	60	0,0420
1,2	0,6320	3,8	0,3695	70	0,0363
1,3	0,6139	4,0	0,3589	80	0,0319
1,4	0,5970	5,0	0,3146	90	0,0285
1,5	0,5810	6,0	0,2807	100	0,0258
1,6	0,5659	7,0	0,2537	1 000	0,002658

In cazul unei conducte cu secțiune dreptunghiulară cu laturile a și b (când $a \geqslant b$ și când $a \geqslant l$ deci cazul unei fante)

$$C = 3{,}638\, Kab \sqrt{\frac{T}{M}}. \qquad (11)$$

In tabela 13 este dat factorul K pentru conducte cu secțiune dreptunghiulară.

Tabela 13

Factorul K pentru conducte cu secțiune dreptunghiulară, $a \geqslant b$

l/b	K	l/b	K	l/b	K
0	1,000	0,8	0,7266	3,00	0,4570
0,1	0,9525	1,0	0,6848	4,00	0,3999
0,2	0,9096	1,50	0,6024	5,00	0,3582
0,4	0,8362	2,00	0,5417	10,00	0,2457

Pentru o conductă scurtă, cu secțiune constantă, conductanța corectată este dată cu aproximație de ecuația:

$$\frac{1}{C_l'} = \frac{1}{C_l} + \frac{1}{C_0}, \qquad (12)$$

în care:

C_l' este conductanța corectată;
C_l — conductanța pentru un tub lung;
C_0 — conductanța orificiului de capăt, de formă identică.

Pentru trape de răcire cu aer lichid, valoarea conductanței se poate obține din fig. 23.

Toate celelalte elemente ale unei instalații de vid pot fi evaluate, aproximativ, prin fragmentare în forme geometrice care se pot încadra într'unul din cazurile menționate. In general, este preferabilă o subestimare a conductanței.

Scanned with OKEN Scanner

β) *Curgerea laminară.* Acesta este cazul general al conductelor de vid parțial. Conductanța lor se calculează după formulele normale de curgere a fluidelor (v. secțiunea „Curgerea fluidelor").

γ) *Curgerea de transiție.* Dacă se limitează curgerea moleculară până la valoarea $\bar{p}D < 5{,}6 \cdot 10^{-3}$ mm col. Hg·cm, iar cea laminară până la valoarea $\bar{p}D > 560 \cdot 10^{-3}$ mm col. Hg·cm ($\bar{p}$ fiind presiunea medie, în 10^{-3} mm col. Hg, și D fiind diametrul tubului, în cm), curgerea de transiție se plasează în zona dintre aceste două limite.

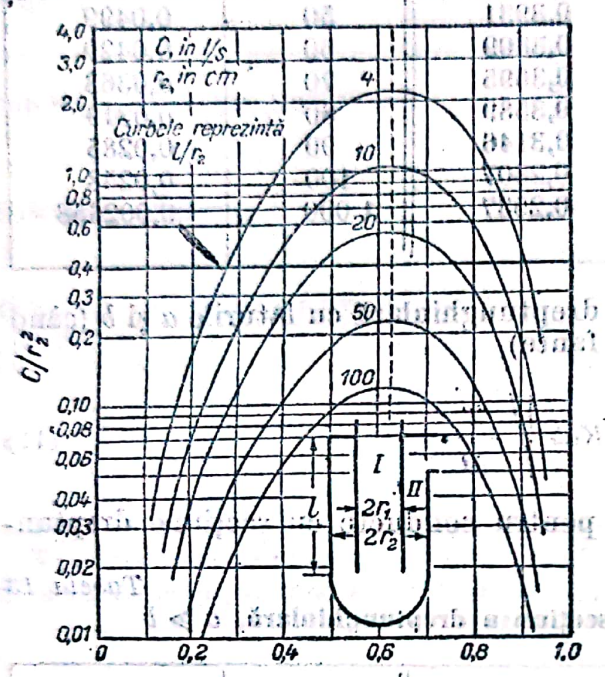


Fig. 23. Diagrama conductanței pentru trape de răcire.

Pentru conductanța în această zonă se folosește ecuația:

$$C = C_l \left(0{,}1472 \frac{\bar{rp}}{L_1} + z\right), \qquad (13)$$

în care:

$$C_l = 30{,}48 \frac{r^3}{l} \sqrt{\frac{T}{M}} \qquad (13\,a)$$

$$z = \frac{1 + 2{,}507\, \bar{rp}/L_1}{1 + 3\,095\, \bar{rp}/L_1}. \qquad (13\,b)$$

L_l este drumul liber mijlociu, în cm, la 10^{-3} mm col. Hg.

Debitul de evacuare. La instalațiile de vid este necesar, adeseori, calculul duratei de evacuare a unui vas, cu volumul V, cu ajutorul unei pompe, printr'o conductă de conductanță C_l.

Admițând că debitul pompei este suficient de mare pentru a menține presiunea $P = 0$, la intrarea în pompă, și că întreaga cădere de presiune are loc în conducta de conductanță C_l, se poate scrie relația:

$$\ln\left(\frac{P_1}{P_2}\right) - \ln\left(\frac{P_1 + K/b}{P_2 + K/b}\right) = K\,(t_2 - t_1) \qquad (14)$$

sau, în logaritmi zecimali:

$$\lg\left(\frac{P_1}{P_2}\right) - \lg\left(\frac{P_1 + K/b}{P_2 + K/b}\right) = \frac{K}{2{,}303}\,(t_2 - t_1), \qquad (15)$$

în care:

P_1 este presiunea la timpul t_1, în μbar;
P_2 — presiunea la timp t_2, în μbar;

$$b = 0{,}0736 \frac{dC}{L_1' V}; \qquad (16\,a)$$

$$K = \frac{C_l}{V}; \qquad (16\,b)$$

L_1' — drumul liber mijlociu, în cm, la 1 μbar;
d — diametrul conductei, în cm;
t_1, t_2 — timpul, în s;
V — volumul de evacuat, în l.

Sunt două cazuri limită, în care ecuațiile (15) și (16) iau forme mai simple.

C a z u l I. P_2 este mult mai mare decât K/b (în general, când $P_2 \geqslant 75 \cdot 10^{-3}$ mm col. Hg):

$$\ln\left(1 + \frac{k}{bP}\right) = \frac{K}{bP}. \tag{17}$$

Se poate admite această simplificare, deoarece, la desvoltare în serie, K/bP, având o valoare foarte mică, poate fi neglijat când apare la o putere; în aceste condiții ecuația (15) devine:

$$\frac{1}{b}\left(\frac{1}{P_2} - \frac{1}{P_1}\right) = t_2 - t_1. \tag{18}$$

C a z u l II. P_1 este mult mai mic decât K/b (în general, când $P_1 \leqslant 0{,}75 \cdot 10^{-3}$ mm col. Hg); în aceste condiții, ecuația (16) ia forma:

$$t_2 - t_1 = \frac{2{,}303\ V}{C_t} \lg\left(\frac{P_1}{P_2}\right). \tag{19}$$

Pentru $P_1/P_2 = 10$, ecuația (19) devine:

$$t_2 - t_1 = \Delta t_0 = \frac{2{,}303}{C_t} V. \tag{20}$$

Intervalul de timp necesar pentru a scădea presiunea la 1/10 este numit, deobicei, „constanta de timp" a conductei de conductanță C_t și se notează cu Δt_0. Evident, Δt_0 variază liniar cu V.

In domeniul de presiune dintre cazurile I și II trebue să se folosească ecuația (16).

Calculul timpului de evacuare

Debitul unei pompe de vid se alege, deobicei, după cantitatea de vapori și de gaze provenite din neetanșeități, pe care pompa trebue să le evacueze.

O evaluare aproximativă a debitului unei pompe se poate face cu ajutorul formulei

$$t_5 = 300\ V/S, \tag{21}$$

în care:

V este volumul de evacuat, în m³;
S — debitul pompei, în m³;
t_5 — timpul necesar pentru obținerea unui vid de 5 mm col. Hg, în s.

In cazurile în care este necesară o precizie mai mare sau se cere vid sub 5 mm col. Hg, viteza de pompare S este dată de relația:

$$-\frac{dP}{dt} = \frac{S}{V}(P - P_2), \tag{22}$$

în care:

P_2 este vidul limită care poate fi obținut cu o pompă dată, în mm col. Hg;
V — volumul de evacuat, în l;
P — presiunea inițială, în mm col. Hg;
t — timpul, în s.

Considerând S independent de presiune, se obține prin integrare:

$$\lg\left(\frac{P_1 - P_s}{P_2 - P_s}\right) = \frac{S}{2{,}303\ V}(t_2 - t_1). \tag{23}$$

Din această relație rezultă că S are dimensiunile unei conductanțe și se exprimă, deobicei, în litri pe secundă.

Durata de evacuare este dată de relația:

$$\Delta t = \frac{2{,}303\ V}{S} \lg \frac{P_1}{P_2}. \tag{24}$$

Durata necesară pentru a evacua volumul V la 1/10 din presiunea inițială este dată de relația:

$$\Delta t_0 = \frac{2{,}303\ V}{S}. \tag{25}$$

Pentru a ține seama de variația lui S cu presiunea, se folosește relația:

$$\Delta t = \frac{2{,}303\ V}{E} \lg \frac{P_1}{P_2}; \tag{26}$$

$E = S\left(1 - \frac{P_s}{P}\right)$ și este numit *viteză reală de evacuare*. Când $P \gg P_s$, $E = S$, iar când $P = P_s$, $E = 0$.

Valoarea lui E trebue calculată pe etape. Corecția, astfel introdusă, este numai relativă, ea neținând seamă de variația reală a lui $S = f(P)$.

Notând cu:

C — conductanța sistemului care leagă vasul de evacuare cu pompa, în l/s;
V — volumul vasului de evacuat, în l;
P, P_p — presiunea, în același moment, în vas și la intrarea în pompă, în mm col. Hg;
P_s — presiunea limită a pompei (considerată 0);
S_p — viteza de pompare, în l/s;
S_r — viteza reală de pompare a sistemului, în l/s;
$n = \frac{C}{S_p}$,

se pot scrie relațiile:

$$\frac{1}{S_r} = \frac{1}{S_p} + \frac{1}{C} \tag{27}$$

$$\frac{S_r}{S_p} = \frac{n}{n+1} \tag{28}$$

și

$$\frac{C}{S_r} = n + 1. \tag{29}$$

Din tabela 14 rezultă necesitatea unui sistem de conductanță cât mai mare.

Ținând seamă că S_r reprezintă totodată și debitul maxim de gaze care poate fi evacuat de o pompă cu debitul S_p la vidul P dintr'un sistem de conductanță C, rezultă că această relație poate servi pentru calculul pompei necesare unui sistem dat.

Debitul S_p, volumul V și S_r, trebue exprimate în litri, la aceeași presiune.

In aceste condiții, relațiile de calcul vor fi:

— pentru durata de evacuare a unui sistem, când S_r nu variază cu P, $(P \geqslant P_s)$:

$$t = \frac{2{,}303\ V}{S_r} \log \frac{760}{P}; \qquad (30)$$

Tabela 14

Raportul dintre viteza de evacuare a unui sistem și viteza de evacuare a unei pompe, în funcție de conductanța sistemului

$n = \frac{C}{S_p}$	$\frac{S_r}{S_p}$	$\frac{S_r}{C}$
0,1	0,091	0,909
1,0	0,500	0,500
5,0	0,833	0,167

— pentru cazul general:

$$t = 2{,}303\ C \left[\frac{1}{S_{r1}} \log \frac{760}{P_1} + \frac{1}{S_{r2}} \log \frac{P_1}{P_2} + \ldots + \frac{1}{S_{rn}} \log \left(\frac{P_{n-1}}{P_n} \right) \right], \qquad (31)$$

unde S_{rn} este debitul de evacuare pentru intervalul de presiune $P_{n-1} - P_n$, valoarea lui S_{rn} fiind calculată pentru presiunea:

$$P = \frac{P_{n-1} + P_n}{2}.$$

Exemple de calcul

1. Să se calculeze, în cazul curgerii moleculare, conductanța pentru aer la 25°C, a unui sistem compus din: 1 tub cu diametrul de 20 mm și cu lungimea de 300 mm; un robinet cu diametrul găurii de 10,2 mm și cu lungimea de 32 mm; o trapă de condensare cu diametrul exterior de 47,6 mm, diametrul interior de 31,8 mm și lungimea de 216 mm.

Conductanța totală:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} + \frac{1}{C_3},$$

unde:

C_1 este conductanța tubului;
C_2 — conductanța robinetului;
C_3 — conductanța trapei de răcire;
C — conductanța totală.

Calculul lui C_1. Relația de calcul:

$C = KC_0$; $C_0 = 36{,}66\ r^3$ (tabela 11); $K =$ din tabela 12.

$r = 1$ cm; $l = 30$ cm; $l/r = 30$.

$C_0 = 36{,}66 \cdot 1 = 36{,}66$ l/s.

pentru $l/r = 30$, $K = 0{,}0797$

$$C_1 = 36{,}66 \cdot 0{,}0797 = 2{,}922 \text{ l/s}.$$

Calculul lui C_2

$r = 0{,}51$ cm ; $l = 3{,}2$ cm ; $l/r = 6{,}27$; $K = 0{,}273$

$C_0 = 36{,}66 \cdot (0{,}51)^2 = 9{,}535$ l/s

$$C_2 = 9{,}535 \cdot 0{,}273 = 2{,}603 \text{ l/s}.$$

Calculul lui C_3. Se calculează după diagrama din fig. 22.

$r_1 = 1{,}59$ cm ; $r_2 = 2{,}38$ cm ; $l = 21{,}6$ cm.

$$r_1/r_2 = 0{,}668 ; \quad l/r_2 = 9{,}08.$$

Din fig. 22 : $C_3/r_2^2 = 1{,}1$

$$C_3 = 1{,}1 \cdot 5{,}62 = 6{,}20 \text{ l/s}.$$

Conductanța totală :

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{2{,}92} + \frac{1}{2{,}61} + \frac{1}{6{,}20} = 0{,}888$$

$$C = 1{,}13 \text{ l/s}.$$

2. Să se calculeze timpul necesar pentru evacuarea unui vas de 10 l, prin sistemul folosit în exemplul 1, până la un vid final de $1 \cdot 10^{-1}$ μbar.

Se verifică, întâi, dacă una dintre simplificările menționate poate fi aplicată : $P_1 = 760$ mm col. Hg $= 760 \cdot 1333$ μbar $= 1{,}0134 \cdot 10^6$ μbar (tabela 1) ; $P_2 = 200$ μbar ; $K = C_t/V$ (ecuația 16 b) ; $C_t = 1{,}13$ l/s ; $V = 10$ l ; $K = \frac{1{,}13}{10} = 0{,}113$;

$$b = 0{,}0736 \frac{rC_t}{L_1' V} ; \quad r = 1 \text{ cm} ; \quad L_1' = 6{,}78 \text{ cm}$$

$$b = 0{,}0736 \frac{1 \cdot 1{,}13}{6{,}78 \cdot 10} = 1{,}228 \cdot 10^{-3}$$

$$\frac{K}{b} = \frac{0{,}113}{1{,}228} \cdot 10^3 = 92{,}1 \text{ μbar}.$$

Se aplică cazul I (ecuația 18) :

$$t_2 - t_1 = \frac{1}{b}\left(\frac{1}{P_2} - \frac{1}{P_1}\right)$$

$$t_2 - t_1 = \frac{1}{1{,}228 \cdot 10^{-3}}\left(\frac{1}{200} - \frac{1}{1{,}0134 \cdot 10^6}\right) = 4{,}10 \text{ s}.$$

Pentru intervalul dela 200 μbar la 1 μbar trebue aplicată ecuația 16 : $P_1 = 200$ μbar ; $P_2 = 1$ μbar ;

$$\frac{P_1}{P_2} = 200 ; \qquad \frac{P_1 + \frac{K}{b}}{P_2 + \frac{K}{b}} = \frac{292{,}1}{93{,}1} = 3{,}14$$

$$t_2 - t_1 = \frac{2{,}303}{0{,}113}(\log 200 - \log 3{,}14) = 40{,}7 \text{ s}.$$

Pentru intervalul de 1—0,1 μbar se aplică ecuația (20), deoarece $P_1/P_2 = 10$:

$$\Delta t_0 = \frac{2{,}303 \cdot 10}{1{,}13} = 20{,}4 \text{ s.}$$

Timpul total va fi, deci:

$$T = 4{,}10 + 40{,}7 + 20{,}4 = 65{,}20 \text{ s.}$$

XXXI. TEHNICA PRESIUNILOR INALTE

NOȚIUNI INTRODUCTIVE

1. Introducere

Presiunile care depășesc 50 at formează domeniul de aplicare al tehnicii presiunilor înalte. Aplicarea presiunilor înalte în industria chimică este relativ recentă, având drept început sinteza amoniacului.

In timp ce în industria energetică presiunile nu depășesc 200—300 at. în industria chimică se lucrează, în unele procedee de sinteză a amoniacului, cu presiuni până la 700—800 at, iar în tehnica polimerizării etilenei se folosesc la scară industrială presiuni de 2 000 at. In instalații experimentale s'au atins presiuni de 10 000 at.

In laborator s'au atins presiuni de ordinul a 50 000 at în fază lichidă. și 5 000 at în fază gazoasă.

Presiunile înalte se utilizează în chimie în următoarele scopuri:

a) Deplasarea echilibrului chimic (de exemplu: sinteza amoniacului, sinteza metanolului, hidrogenări, etc.).

b) Creșterea vitezei de reacție și reducerea reacțiilor secundare (de exemplu: polimerizarea etilenei, cracarea aromatizantă, alchilarea, etc.).

c) Menținerea în fază lichidă a componenților (de exemplu: amonoliza și hidroliza derivaților clorurați, cracarea, etc.).

d) Lichefierea gazelor în vederea separării lor prin distilare sau a transportului lor.

e) Creșterea solubilității gazelor în lichide (de exemplu: spălarea oxidului de carbon din gazele pentru sinteza amoniacului).

2. Alegerea materialului de construcție

In alegerea materialului pentru construcția aparatelor de presiuni înalte trebue să se țină seamă de următorii factori:

— presiunea de regim;
— temperatura de regim;
— dimensiunile aparatelor;
— acțiunea agresivă a mediului de lucru care se introduce în aparat;
— caracterul static sau dinamic al solicitărilor.

Materialul cel mai ușor accesibil și cel mai ieftin este oțelul carbon simplu sau aliat. Pentru vase mai mici și pentru căptușiri, atunci când condițiile

Tipuri de oțel aliat, utilizate

Oțel	Compo			
	C	Si	Ni	Cr
Crom-molibden-wolfram	0,15—0,20	—	—	2,5
Crom-molibden-vanadiu	0,18—0,23	—	—	2,8
Crom-siliciu.	0,25	1	—	0,2
Crom-molibden-wolfram-vanadiu .	0,18—0,25	—	—	2,5—2,8
Crom-molibden-nichel-mangan. . .	0,2	—	0,8	2,2—2,7
Crom-molibden-vanadiu-mangan .	0,2	—	—	2,7
Crom-nichel-wolfram	0,46	—	26,5	14

de coroziune o cer, se utilizează și cupru, aluminiu, nichel, metal monel, plumb, fier pur, argint, etc.

O importanță deosebită în coroziunea la presiuni înalte, o are coroziunea produsă de oxidul de carbon și de hidrogen. Oxidul de carbon, prin formare de carbonili, corodează oțelul și nichelul. Chiar dacă această coroziune nu duce la slăbirea rezistenței mecanice a pereților vasului, carbonilii formați otrăvesc ușor catalizatorii de hidrogenare. In aceste cazuri este necesară o cămășuire din material neferos. Hidrogenul, la presiuni și temperaturi înalte, produce o coroziune intercristalină a oțelurilor carbon, ceeace le face fărâmicicase și poroase. Pentru a preîntâmpina acest fenomen, se folosesc fie oțeluri special aliate (de exemplu : oțel cu 0,2% C, 0,3—0,4% Mn, 0,2—0,35% Si, 2,5—3,5% Cr, 0,35—0,45%W, 0,35—0,4% Mo și 0,7—0,83% V), fie cămășuiri cu fier pur (fier VIT).

In general, în construcția vaselor de presiune înaltă se preferă oțelurile aliate, din cauza rezistențelor mai mari atât la rece cât și la cald.

In tabela 1 sunt redate câteva tipuri de oțel mai des utilizate.

In U.R.S.S., denumirile mărcilor de oțel dau posibilitatea să se cunoască compoziția lor chimică. Primele două cifre din stânga indică cantitatea de carbon, în sutimi de procente, iar următoarele reprezintă :

Г — mangan
С — siliciu
Х — crom
Н — nichel
М — molibden
В — wolfram
Ф — vanadiu
Т — titan
Нь — niobiu
Ю — aluminiu

în tehnica presiunilor înalte *Tabela 1*

zi ţ i a, %				Utilizări
Mo	V	Mn	W	
0,5	—	—	0,5	Reactori şi conducte la 200... 400°C, sub 700 at
0,3	0,6	—	—	Idem, la 400 ... 510°C, sub 325 at
—	—	—	—	Idem, la 0 ... 200°C, sub 700 at
0,35—0,5	0,7—0,85	—	0,35—0,5	Idem, la 400...510°C, sub 700 at
0,8	—	1	—	Reactori la 0...300°C, sub 700 t
0,4	0,75	0,4	—	Conducte la 0...500°C, sub 700 at
—	—	—	3,6	Aparate de oţel rezistent la coroziune

După fiecare literă care indică elementul de aliere se scrie una sau două cifre care indică conţinutul mediu procentual al acestui element, în unităţi întregi (valoarea 1 sau mai mică nu se indică).

De exemplu : 12X3 HA înseamnă că oţelul conţine 0,12 % carbon, 3 % crom şi circa 1 % nichel ; litera A dela sfârşit arată că acest oţel este de calitate superioară, adică are un conţinut scăzut de sulf şi de fosfor şi posedă proprietăţi mecanice superioare.

In tabela 2 se dau proprietăţile mecanice ale oţelurilor carbon şi aliate, folosite în construcţia de aparate şi cazane de presiune înaltă.

CALCULUL APARATURII

1. Dimensionarea vaselor de presiune

Calculul corpului autoclavelor. In cazul vaselor confecţionate din oţel carbon sau oţel aliat, calculul grosimii pereţilor se face după teoria energiei maxime de deformare.

Ecuaţia are forma :
pentru presiune interioară :

$$(\sigma_e)_{int} = p\frac{1{,}73k^2}{k^2-1}; \qquad (1)$$

$$(\sigma_e)_{ext} = p\frac{1{,}73}{k^2-1}; \qquad (2)$$

Proprietăţile mecanice ale oţelurilor carbon şi aliate, folosite în construcţia

Marca oţelului	Starea oţelului	Proprietăţile mecanice la temperatura camerei					
		σ_r, kgf/cm²	σ_c, kgf/mm² minimum	δ, % minimum	φ, % minimum	a_k, kgf/cm² minimum	H_B maximum
15*	Fără tratament termic	35—45	20	20	55	6,5	143
20*	Recopt sau normalizat	40—50	22	17	53	5,0	149
20_k^*	Idem	41—50	22	19	—	7,0	—
25*	Idem	43—53	24	—	50	5,0	170
25_k^*	Idem	45—50	25	18	—	6,0	—
30*	Idem	48—58	26	—	48	4,0	179
35*	Idem	52—57	28	—	45	4,0	187
15M*	Idem	38—48	26	20	50	7,0	140
20M*	Idem	45	29	18	—	7,0	—
12MX*	Idem	42	28	—	—	7,0	—
15XM*	Idem	45—55	30	18	45	6,0	160
30XMA	Călire şi revenire la temperatură înaltă	75—905	60	14	50	8	250
25X2MΦ	Idem	90—100	75	12	50	10	280
35XMIOA	Călire şi revenire la temperatură înaltă, nitrurare	90—10	75	12	50	9	250
XGC	Recopt	45—60	30	20	—	—	180
XGCM	Idem	50—60	35	20	—	4—5	180
X8C	Idem	85—90	68	23	53	—	295
XIOCM	Călire şi revenire la temperatură înaltă	90	70	10	35	2,5	340
X30	Călit	45—60	32	17	—	1	180
X18H9T	Idem	55—65	22	45	65	12	170
X18H25C	Idem	65—75	30	30	45	8	200
X14H14B	Călire şi revenire la temperatură înaltă	65	34	35	40	10	170

σ_r = rezistenţa la rupere σ_c = limita de curgere δ = alungirea relativă

de aparate şi cazane de presiune înaltă (U.R.S.S.) *Tabela 2*

Tensiunea limită de calcul a rezistenţei la curgere (kgf/mm²), la temperatura (°C)									
200	250	300	350	400	450	500	550	600	650
17,5	16,0	14,5	12,5	11,0	9,0	7,0	—	—	—
19,0	17,5	15,5	13,5	12,0	10,0	8,0	—	—	—
19,0	17,5	15,5	13,5	12,0	10,0	8,0	—	—	—
20,5	18,5	16,5	14,5	13,0	11,0	9,0	—	—	—
21,0	19.0	17,0	15,0	13,0	11,0	9,0	—	—	—
22,0	20,0	17,5	15,5	13,5	11,5	9,5	—	—	—
24,0	21,5	19,0	17,0	14,5	12,5	10,5	—	—	—
24,0	22,5	21,0	19,0	17,0	15,0	13,0	11,0	—	—
26,0	24,5	23,0	21,0	19,0	17,0	15,0	13,0	—	—
25,0	24,0	22,5	21,0	19,0	17,0	15,0	13,0	—	—
26,0	24,5	23,0	21,5	20,0	19,0	18	16,0	—	—
—	—	—	—	40	35	30	—	—	—
—	—	68	—	60	55	45	35	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	20	—	13	10
—	—	—	—	48	—	—	—	40	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	38	—	25	—	15	—
—	—	—	—	—	—	14	—	13	12
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	26	25	24

φ = contracţia procentuală a_k = rezilienţă H_B = duritate Brinnel

Marca oțelului	Starea oțelului	Tensiunea limită de calcul de 10^{-7} mm/mm. h (kgf/mm²)				
		400	425	450	475	500
15*	Fără tratament termic . . .	9,5	7,0	4,8	3,6	2,5
20*	Recopt sau normalizat . . .	10,0	7,5	5,0	3,6	2,5
25*	Idem	10,5	8,0	5,3	3,7	2,5
15M*	Idem	—	—	10	8,0	6,1
20M*	Idem	—	—	11	8,5	6,1
12MX*	Idem	—	—	(11)	(8,5)	6,1
15XM*	Idem	—	—	12	9,0	6,5
30XMA	Călire și revenire la temperatură înaltă	—	—	10,5	7,7	5
25X2MΦ	Idem	—	—	22,5	14,5	8,8
35XMIOA	Călire și revenire la temperatură înaltă, nitrurare .	—	—	7—8,5	4,5—6	3—4
X6C	Recopt	—	—	—	—	—
X6CM	Idem	—	—	—	—	22**
X30	Călit	—	—	—	—	—
X18H9T	Idem	—	—	—	—	—
X18H25C	Idem	—	—	—	—	—
X18H14B	Călire și revenire la temperatură înaltă	—	—	—	—	—

*) Oțelurile carbon și aliate cu mărcile 15M, 20M, 12MX, 15XM, sunt inde cazane", celelalte oțeluri aliate—după M. F. Sicikov și N. V. Ulianova.

pentru presiune exterioară:

$$(\sigma_e)_{int} = -p\frac{1{,}73k^2}{k^2-1}; \tag{3}$$

$$(\sigma_e)_{ext} = -p\frac{1{,}73}{k^2-1,}, \tag{4}$$

unde:

$(\sigma_e)_{int}$ este tensiunea echivalentă pe suprafața interioară, în kgf/cm²;
$(\sigma_e)_{ext}$ — tensiunea echivalentă pe suprafața exterioară, în kgf/cm²

(Tabela 2-a continuare)

a fluajului la viteza la temperatura (°C)								Rezistența de durată la rupere(kgf/mm²) în timp de 10 0000 h, la temperatura (°C)	
510	530	540	550	560	575	600	650	500	550
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
5,5	4,1	—	—	—	—	—	—	12—13	5—5,5
5,5	4,1	—	—	—	—	—	—	—	—
(5,5)	(4,1)	(3,5)	—	—	—	—	—	—	—
5,8	4,5	4,0	3,5	2,7	—	—	—	14—17	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	5,3	—	3,1	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	3,5**	2,2**	—	—
—	—	—	—	—	—	2**	—	—	—
—	—	—	—	—	—	2,8	1,0	—	—
—	—	—	—	—	—	6**	4**	—	—
—	—	—	—	—	—	5,2**	2,8**	—	—
—	—	—	—	—	—	3,5**	3**	—	—

dicate în conformitate cu „Normele de calcul pentru rezistența agregatelor

**) La viteza fluajului de 10^{-6} mm/mm h.

pentru calcul se ia $(\sigma_e) = (\sigma_a)$, în care (σ_a) este tensiunea admisibilă, în kgf/cm²;

p — presiunea de regim, în kgf/cm²;

$k = \frac{d_{ext}}{d_{int}} = \frac{r_{ext}}{r_{izt}}$ este raportul diametrelor cilindrului.

(σ_a) se calculează după formula:

$$(\sigma_a) = \frac{\sigma_c^t}{n_s}, \tag{5}$$

în care:

σ_c^t este tensiunea limită de curgere la temperatura de lucru, în kgf/cm²;

n_s — factor de siguranță.

Valoarea factorului de siguranță este funcție de valoarea lui k.

In fig. 1 se reprezintă graficul pentru valorile lui n_s.

In practică se alege pentru $k < 1{,}1$, $n_s = 3$, iar pentru $k > 1{,}7$, $n_s = 1{,}5$.

Aceste relații sunt valabile pentru temperaturi până la 400°C. In cazul când temperatura de regim depășește această valoare, grosimea pereților se calculează după relația:

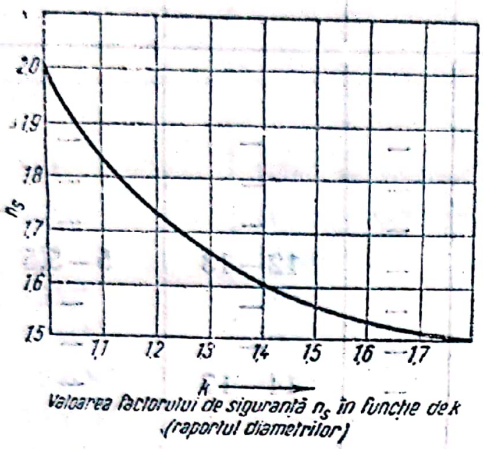


Fig. 1. Graficul pentru valorile lui n_s.

$$(\sigma_a) = p\,\frac{\sqrt{3}}{2\ln k} = \frac{p}{1{,}155\ln k}. \qquad (6)$$

In acest caz (σ_a) se calculează fie în funcție de limita de curgere σ_c, fie în funcție de limita de proporționalitate σ_p:

$$(\sigma_a) = \frac{\sigma_c^t}{n_s}; \qquad (7)$$

$$(\sigma_a) = \frac{\sigma_p}{n_s}. \qquad (7a)$$

In calcul se ia pentru (σ_a) cea mai mică valoare. In formula (7a), deobicei $n = 1$. In acest caz deformațiile remanente după 100 000 ore de funcționare sunt de 1%.

Pentru a se evita tensiuni prea mari la proba hidraulică, presiunea de probă nu trebue să depășească valoarea:

$$p = \frac{0{,}46\,\sigma_c^{20}\,(k^2-1)}{k^2}. \qquad (8)$$

Tensiuni termice în cilindri cu pereți groși. Din cauza încălzirii neuniforme, în pereți groși se produc tensiuni datorite dilatațiilor diferite ale diverselor straturi.

Tensiunie tangențiale (σ_T^t) se calculează după formulele următoare:

pentru suprafața interioară a peretelui:

$$\sigma\binom{t}{T}_{int} \frac{1+\mu}{1-\mu} \alpha\, G\, \Delta t \left[\frac{2k^2}{k^2-1} - \frac{1}{\ln k}\right]; \qquad (9)$$

pentru suprafața exterioară:

$$\sigma\binom{t}{T}_{int} = \frac{1+\mu}{1-\mu}\,\alpha\, G\Delta t \left[\frac{2}{k^2-1} - \frac{1}{\ln k}\right], \qquad (10)$$

în care:

μ este numărul lui Poisson; deobicei, pentru metale $\mu = 0{,}3$;

G — modulul de elasticitate transversal $G = \dfrac{E}{2(1+\mu)}$ sau pentru $\mu = 0{,}3$, $G = 0{,}385\,E$;

E — modulul de elasticitate, în kgf/cm²;

$\Delta t = t_{ext} - t_{int}$;

t_{ext} — temperatura pe suprafața exterioară, în °C;

t_{int} — temperatura pe suprafața interioară, în °C.

Valoarea calculată pentru (σ_T^t) se adună algebric cu tensiunile datorite presiunii. Când Δt este pozitiv, adică în cazul încălzirii din exterior, tensiunile din pereți cresc și deci grosimea pereților va trebui să fie mai mare. Invers, când Δt este negativ, tensiunile datorite diferenței de temperatură anulează parțial efectul celor datorite presiunii.

La temperaturi peste 450°C, tensiunile termice nu se mai iau în considerare, ele fiind anulate de plasticitatea mărită a oțelurilor.

Calculul grosimii fundurilor. Pentru funduri de formă sferică se folosesc formulele:

pentru presiune interioară:

$$(\sigma_e) = p\frac{1{,}5k^3}{k^3-1}; \tag{11}$$

pentru presiune exterioară:

$$(\sigma_e) = -p\frac{1{,}5\,k^3}{k^3-1}; \tag{12}$$

pentru funduri plane, executate din aceeași piesă cu pereții, se aplică formula:

$$h = d_{int}\sqrt{\frac{0{,}188\,p}{\varphi\,(\sigma_e)}}, \tag{13}$$

în care:

h este grosimea fundului, în cm;

d_{int} — diametrul interior, în cm;

$\varphi = \dfrac{d_{in} - \Sigma d}{d_{in}}$ — coeficient de slăbire din cauza orificiilor;

Σd — suma diametrelor orificiilor după același diametru.

Pentru calculul lui $(\sigma_e) = (\sigma_a)$ se ia $n \geqslant 4{,}0-4{,}5$.

Metode pentru mărirea rezistenței cilindrilor. Tensiunile în peretele cilindrilor cu pereți groși variază în limite largi. Ca rezultat se produce o suprasolicitare a straturilor din interior și o proastă utilizare a rezistenței straturilor exterioare.

Orice mijloc de uniformizare a acestor tensiuni, sau de reducere a tensiunilor pe fața interioară și de mărire a lor pe fața exterioară, va duce la o utilizare mai rațională a rezistenței pereților.

Pentru a obține acest efect se cunosc trei procedee principale de construcție:

— procedeul pereților compuși din mai multe straturi;

— procedeul pereților din bandaje de sârmă sau bandă;

— procedeul pereților autofretați.

Construirea vaselor după primul procedeu se face prin tragerea a doi cilindri unul peste altul, cel exterior având un diametru interior puțin mai mic decât diametrul exterior al celui interior. Prin încălzire, cilindrul exterior se dilată și poate

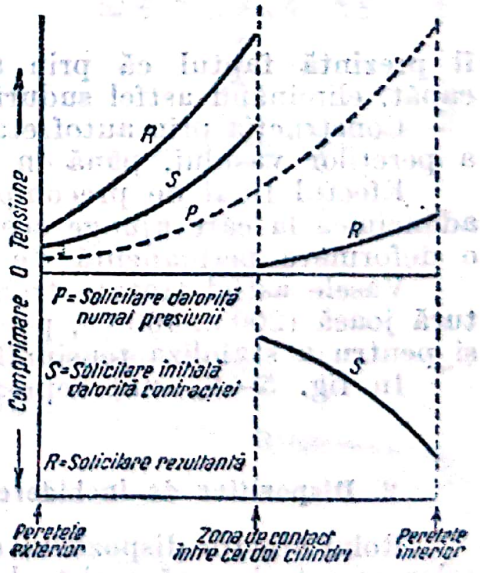


Fig. 2. Tensiunile în pereți compuși.

fi tras peste cel interior. La răcire, cilindrul exterior comprimă cilindrul interior. Precomprimarea, astfel realizată, este opusă tensiunii produse de presiunea de regim mare (fig. 2).

Din cauza necesității unei prelucrări foarte exacte, atât a cilindrului interior cât și a celui exterior pe suprafețele de alunecare, acest procedeu are aplicare limitată.

Prin bandajarea cu straturi succesive de sârmă sau bandă a unui cilindru, se poate obține același rezultat cu dificultăți mult mai mici. Pretensionarea bandei sau a sârmei în cursul bandajării, permite un control simplu asupra precomprimării fibrei interioare.

Desavantajul principal al acestei metode îl constitue faptul că rezistența longitudinală nu se îmbunătățește.

Prin înfășurarea unei benzi cu profil special (fig. 3) se poate remedia și acest desavantaj. Prin acest procedeu au fost construite vase de 20 m lungime și cu un diametru de 1,2 m, care au rezistat la presiuni de regim de 600 kgf/cm². Un avantaj în plus

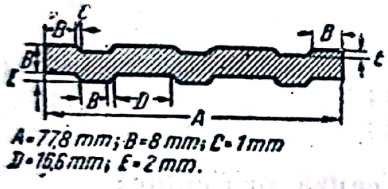


Fig. 3. Bandă pentru construirea autoclavelor.

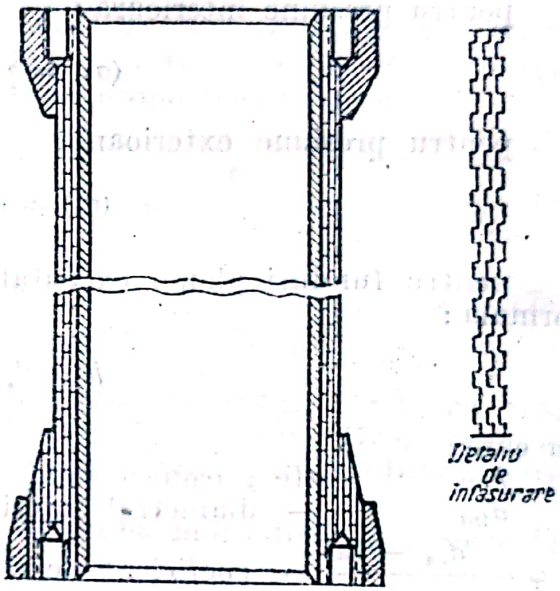


Fig. 4. Autoclavă construită prin metoda înfășurării. Se utilizează bandă de forma celei din fig. 3.

îl prezintă faptul că prin acest procedeu se pot construi și flanșele de capăt, eliminând astfel suduri dificile (fig. 4).

Construcția prin autofretare se reduce de fapt la o suprasolicitare la rece a pereților vasului, până în zona semiplastică.

Efectul final de precomprimare a fibrei interioare se poate regla după adâncimea la care ajunge această suprasolicitare. Deobicei se merge până la o deformare permanentă de 2,5—6% din diametrul interior.

Vasele astfel tratate trebue supuse unui tratament termic, la temperatură joasă (200 ... 400°C), pentru a restabili calitățile plastice ale materialului și pentru a stabiliza tensiunile reziduale.

In fig. 5—8, sunt reprezentate câteva tipuri de autoclave.

2. Dispozitive de închidere a autoclavelor și de îmbinare a conductelor

Rolul acestor dispozitive este de a asigura o etanșare cât mai bună a vaselor care trebue să reziste la presiunea și la temperatura de lucru. Uneori se cere și realizarea unei rezistențe mecanice, cum este cazul la îmbinările de conducte.

Alegerea judicioasă a acestor elemente face ca o instalație să fie utilizabilă sau nu.

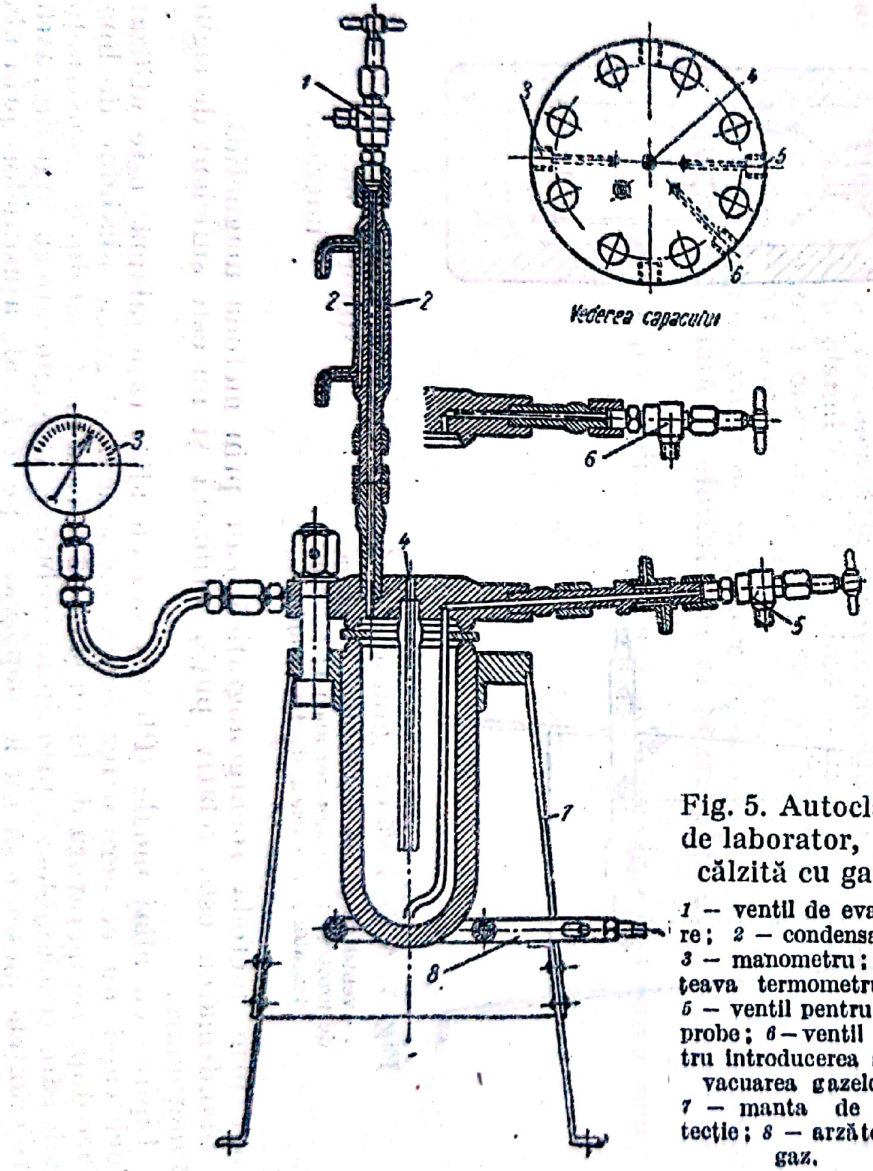


Fig. 5. Autoclavă de laborator, încălzită cu gaz:
1 — ventil de evacuare; *2* — condensator; *3* — manometru; *4* — teava termometrului; *5* — ventil pentru luat probe; *6* — ventil pentru introducerea și evacuarea gazelor; *7* — manta de protecție; *8* — arzător de gaz.

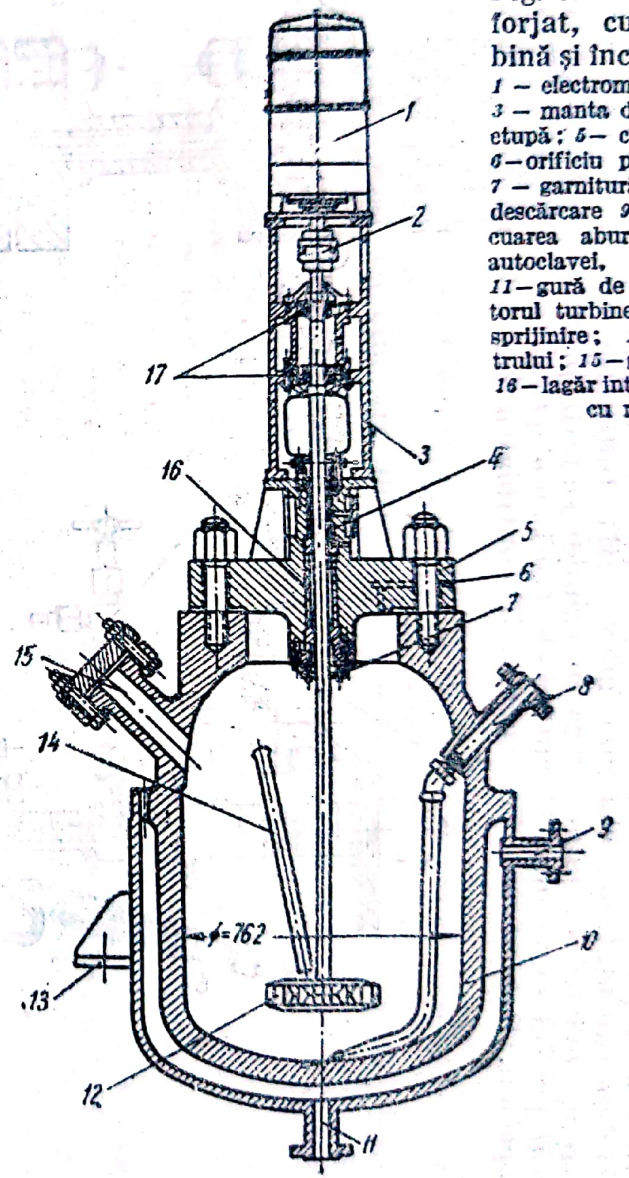


Fig. 6. Autoclavă de oțel forjat, cu agitator turbină și încălzire cu abur:
1 — electromotor; *2* — cuplă; *3* — manta de răcire; *4* — presetupă; *5* — capac de oțel forjat; *6* — orificiu pentru manometru; *7* — garnitură; *8* — ștuț pentru descărcare *9* — admisia și evacuarea aburului; *10* — corpul autoclavei, din oțel forjat; *11* — gură de evacuare; *12* — rotorul turbinei; *13* — guseu de sprijinire; *14* — teaca pirometrului; *15* — gura de alimentare; *16* — lagăr interior; *17* — rulmenți cu role conice.

Scanned with OKEN Scanner

Imbinările și dispozitivele de închidere se împart în demontabile și nedemontabile. Acestea din urmă se realizează prin sudură, mandrinare și lipire.

Asupra îmbinărilor prin sudură nu se va insista. Este de reținut că sudurile pentru presiuni înalte trebue executate cu cea mai mare grijă. Indeosebi trebue evitată supraîncălzirea marginilor sudurii. Pe cât posibil se recomandă sudura electrică cu electrozi speciali. Deasemenea, se recomandă controlarea su-

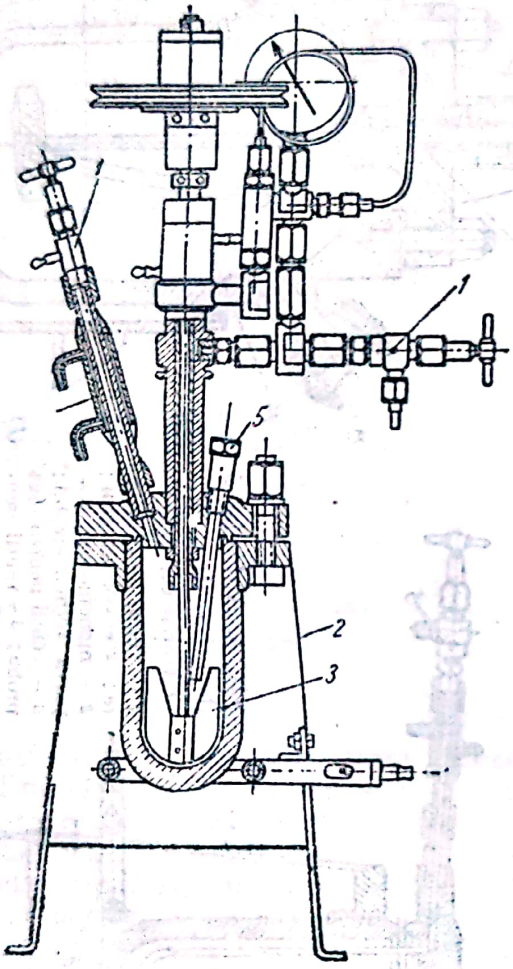


Fig. 7. Autoclavă cu agitator ancoră:
1 — ventil de evacuare și admisie; *2* — manta de protecție; *3* — agitator ancoră; *4* — condensator; *5* — teacă de termocuplu.

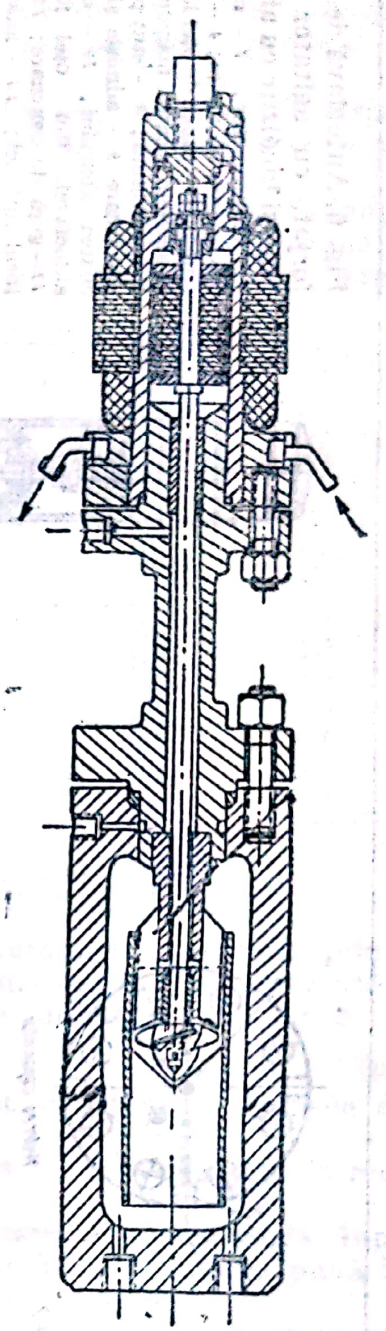


Fig. 8. Autoclavă cu statorul motorului în interior.

durilor prin metoda roentgenografică sau prin metoda magnetică.

Mandrinarea este relativ puțin utilizată și nu este suficient de sigură în funcționare.

Lipirea cu aliaj moale (Pb-Sn) sau cu aliaj tare (alamă) este utilizată atunci când nu se cere o rezistență mecanică. Alegerea aliajului de lipire se face după temperatura de lucru și după natura materialului de construcție. Piesele care se asamblează prin lipire trebue să fie prelucrate cu îngrijire, astfel ca toleranțele pieselor să nu le depășească pe cele ale ajustajelor prin alunecare. Aceasta, pentru a evita o lipitură prea groasă.

Scanned with OKEN Scanner

Dispozitivele demontabile, cu toată diversitatea lor de construcție, pot fi împărțite în două tipuri:

a) Imbinări la care etanșarea se realizează fără garnituri, prin deformarea elastică a suprafețelor șlefuite ce vin în contact. In general, deformările remanente la acest tip de etanșări nu sunt dorite. De acest tip sunt etanșările cu suprafețe conice, sferice, lenticulare, etc.

b) Imbinări la care etanșarea este realizată prin umplerea asperităților de pe suprafețele de închidere. prin garnituri de material ce se deformează. In acest tip de etanșări sunt cuprinse toate sistemele de etanșare cu garnitură.

Din punct de vedere al funcționării, garniturile demontabile se împart în două tipuri;

α) Dispozitive fără etanșare automată, la care presiunea interioară nu contribue la etanșare.

β) Dispozitive cu etanșare automată, la care presiunea interioară contribue la etanșare.

Alegerea tipului de dispozitiv de închidere optim, pentru fiecare caz în parte, se face după următoarele criterii:

— presiunea de regim;
— temperatura de lucru;
— corozivitatea mediului de reacție;
— frecvența demontărilor și a reînchiderilor.

In fig. 9—11 sunt reprezentate diferite tipuri și forme de dispozitive de închidere. In fig. 12 este reprezentată, în detaliu, etanșarea cu suprafață conică dublă. Dimensiunile inelelor cu conicitate dublă sunt indicate în tabela 3.

In fig. 13 sunt reprezentate îmbinări de țevi, iar în fig. 14, câteva tipuri de garnituri metal-asbest.

Calculul dispozitivelor de închidere. Capacele autoclavelor, fixate cu buloane sau prezoane, se calculează la încovoiere după două secțiuni (fig. 15):

— încovoierea în planul diametral, linia de încovoiere trecând prin orificiul buloanelor și prin orificiile din partea centrală a capacului.
— încovoierea în secțiunea inelară.

In calculul dispozitivelor de închidere intervine presiunea de etanșare. Această presiune este dată de efortul necesar pentru deformarea materialului de etanșare.

Pentru calcularea presiunii de etanșare se folosește următoarea relație:

$$P = P_1 + P_2 = \frac{\pi}{4} d^2_{med}\, p + 2\, b\, \pi\, d_{med}\, q, \qquad (14)$$

în care:

P_1 este forța dată de presiunea internă de funcționare p, în kgf;
P_2 — forța dată de efortul de deformare a garniturii, în kgf;
d_{med} — diametrul mediu al garniturii (fig. 15), în cm;
b — lățimea efectivă a garniturii (tabela 5), în cm;
q — presiunea specifică de etanșare a garniturii (tabela 4), în kgf/cm².

Tensiunile la încovoiere în secțiunea diametrală se calculează cu formula:

$$(\sigma_a) = \frac{3\left[\left(D_b - \frac{2}{3} d_{med}\right) P_1 + \left(D_b - d_{med}\right) P_2\right]}{\pi\left[\left(d_{ind} - C_0\right) H^2 + \left(D_1 - d_{int} - 2\, d_0\right) h^2\right]}. \qquad (15)$$

Pentru semnificația literelor v. fig. 15.

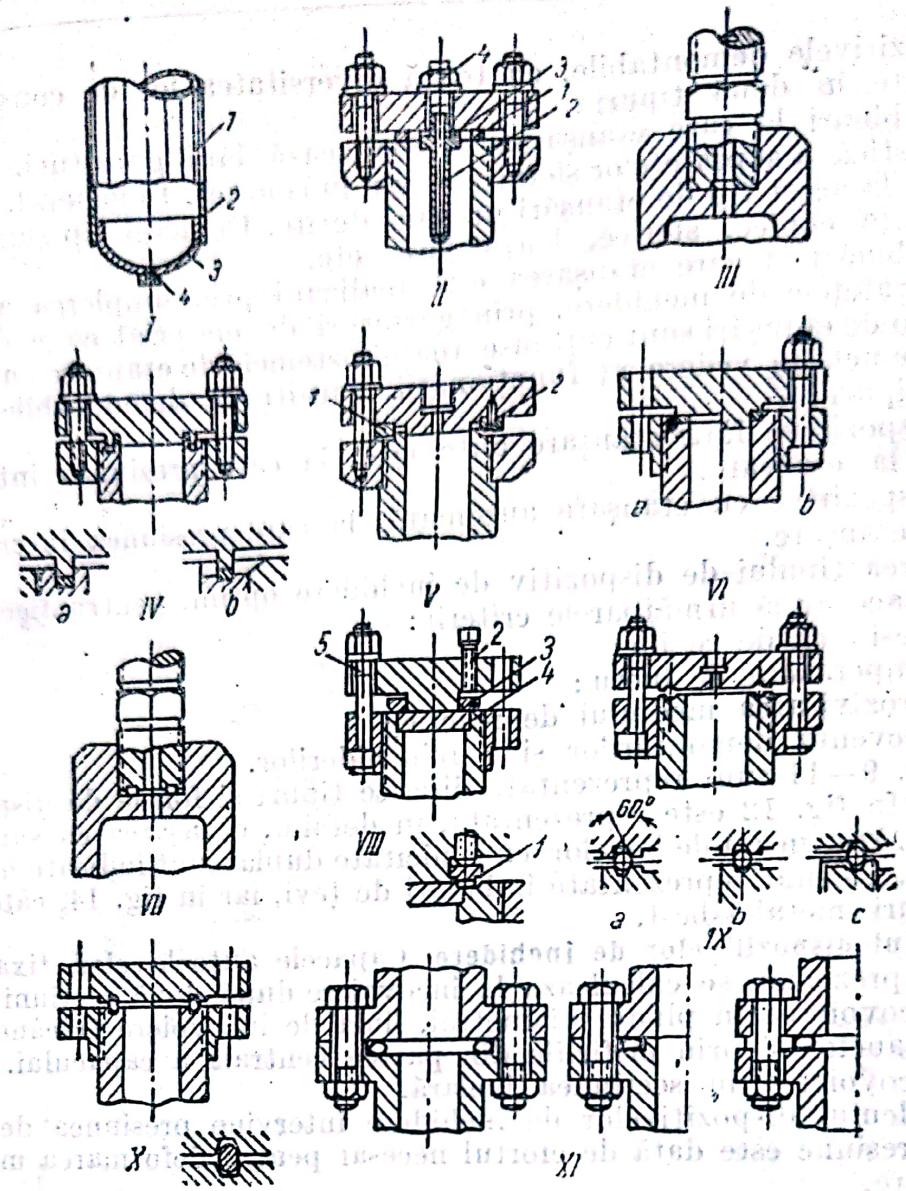


Fig. 9. Dispozitive de închidere :

I. Autoclavă cu fund filetat şi etanşat prin lipire cu aliaj moale.

1 — corpul autoclavei; *2* — filet interior etanşat prin lipire cu aliaj moale; *3* — fund; *4* — bridă de înşurubare.

II. Capac cu etanşare plană :

1 — garnitură plană de cupru; *2* — teacă de termocuplu; *3* — garnitură de cupru; *4* — piuliţă.

III. Niplu cu etanşare axială.

IV. Dispozitiv de închidere cu nut şi feder :

a) cu nut închis; *b*) cu nut degajat, pentru a uşura înlocuirea garniturii.

V. Dispozitiv de închidere cu inelul de etanşare fixat pe capac :

1 — inel limitator; 2 — şurub pentru fixarea inelului.

VI. Dispozitive de închidere cu prag plan :

a) prag liber spre interiorul autoclavei; *b*) pragul închis de capac.

VII. Niplu de etanşare prin garnitură de cupru.

VIII. Dispozitiv de închidere cu garnitura suprapusă peste îmbinarea capac-manta :

1 — garnitură inelară plană de cupru; *2* — buloane de presare a garniturii; *3* — inel intermediar de presare; *4* — capac; *5* — buloane de fixare.

IX. Dispozitiv de închidere cu garnitură inelară rotundă de cupru :

a) nuturi trapezoidale; *b*) nutul din corpul autoclavei dreptunghiular, iar cel din capac trapezoidal; *c*) construcţia în cazul cămăşuirii.

X. Dispozitiv de închidere cu inel de cupru cu secţiune ovală şi nuturi trapezoidale.

XI. Dispozitive de închidere cu garnituri tubulare, umplute cu gaz.

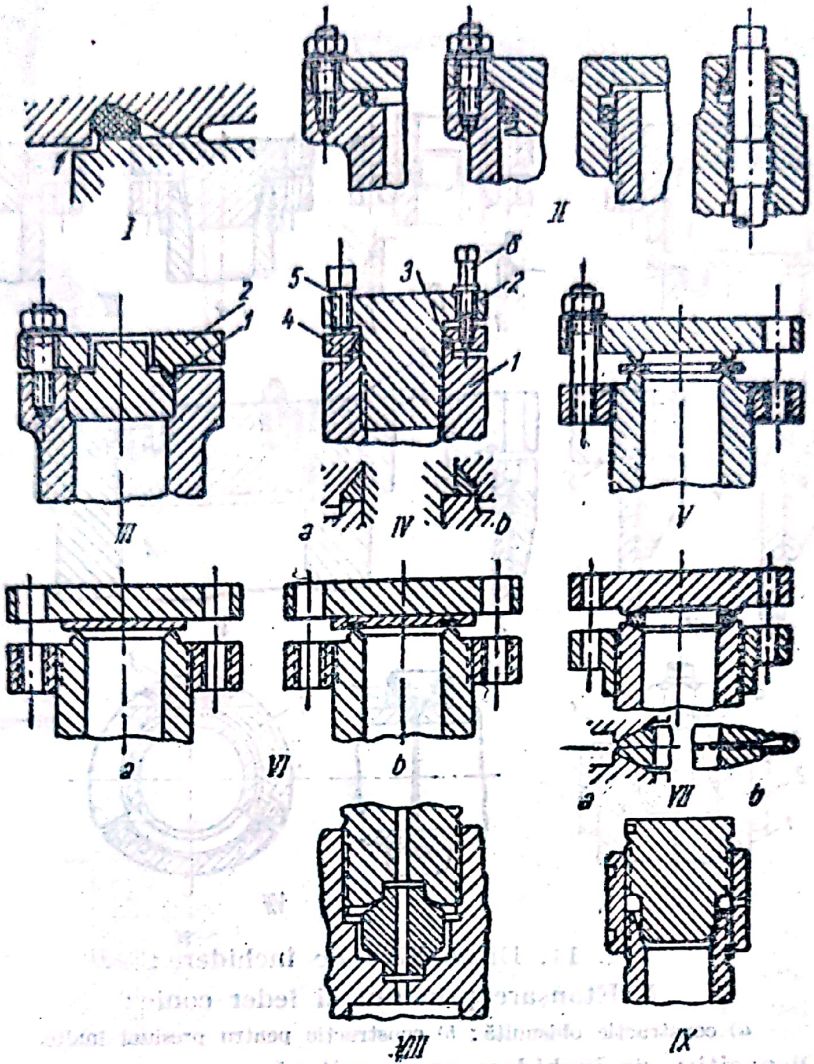


Fig. 10. Dispozitive de închidere :

I. Etanşare cu garnitură rotundă de cauciuc.

II. Câteva tipuri de etanşări cu garnituri inelare de cauciuc.

III. Dispozitiv de închidere cu etanşare automată cu garnitură trapezoidală :

1 — garnitură de cupru sau de aluminiu ; *2* — flanşă de strângere.

IV. Dispozitiv de închidere cu garnitură de presiune, cu efortul preluat de capac :

a) construcţie obişnuită ; *b*) construcţie pentru presiuni înalte ; *1* — corpul autoclavei ; *2* — capac ; *3* — garnitură ; *4* — inel de strângere ; *5* — bulon de strângere ; *6* — bulon de fixare.

V. Dispozitiv de închidere cu cuţite.

VI. Dispozitive de închidere cu cuţit, modificate :

a) cu placă de etanşare ; *b*) cu inel de etanşare fixat în disc.

VII. Dispozitiv de închidere cu inel lenticular :

a) construcţie obişnuită ; *b*) construcţie autoetanşantă.

VIII. Niplu cu etanşare lenticulară.

IX. Închidere cu sferă pe con şi strângere cu manşon cu filet stânga-dreapta.

Scanned with OKEN Scanner

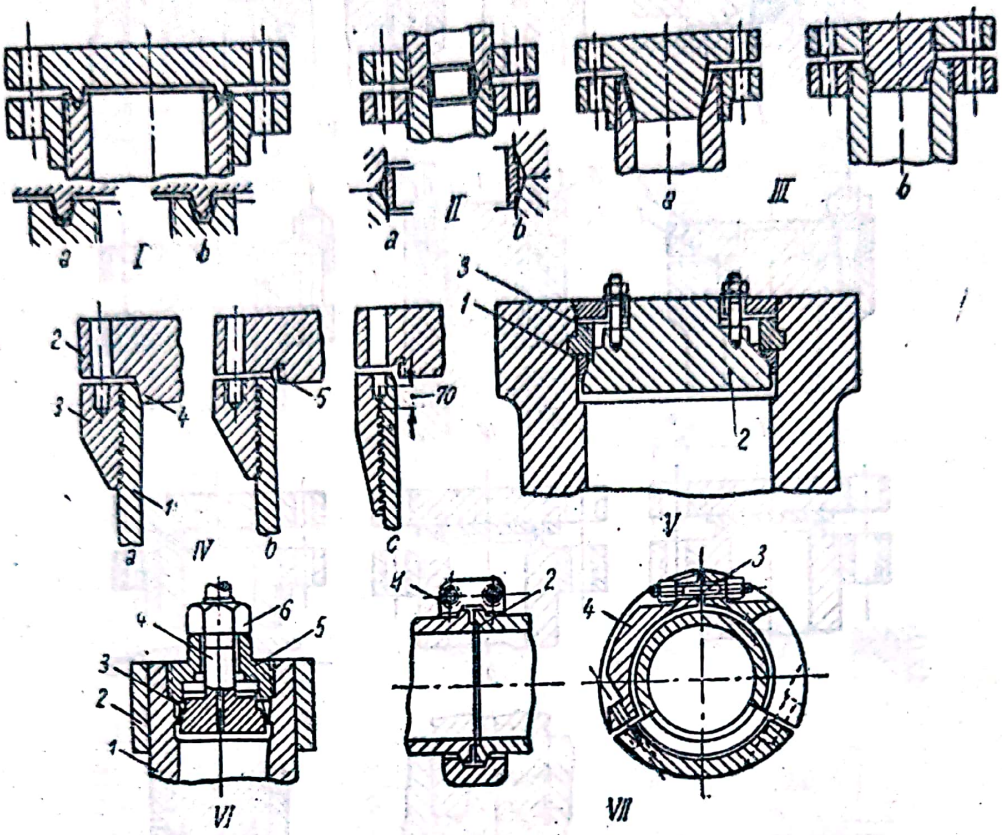


Fig. 11. Dispozitive de închidere:

I. Etanşare prin nut şi feder conic:

a) construcţie obişnuită; *b*) construcţie pentru presiuni înalte.

II. Dispozitiv de închidere cu garnitură manşon, autoetanşantă:

a) construcţie simplă; *b*) construcţie cu margini de ghidaj.

III. Dispozitiv de închidere cu con:

a) construcţie normală; *b*) construcţie cu şanţ de degajare.

IV. Dispozitiv de închidere utilizat, la coloanele de hidrogenare a cărbunelui la 300—700 at:

a) dispozitiv cu con; *b*) dispozitiv autoetanşant; *c*) sistem cu înfiletarea prezonului în flanşă şi corp: *1* — corp; *2* — capac; *3* — flanşă; *4* — garnitură de aluminiu; *5* — inel de oţel cu conicitate dublă.

V. Dispozitiv de închidere, autoetanşant:

1 — inel de etanşare, de oţel; *2* — capac; *3* — inel de fixare secţionat.

VI. Dispozitiv de închidere, autoetanşant:

1 — corp; *2* — bandaj; *3* — garnitură; *4* — cap de strângere; *5* — capac; *6* — piuliţă.

VII. Dispozitiv de închidere cu strângere prin segmenţi:

1 — flanşă conică; *2* — garnitură de cupru; *3* — bulon de strângere; *4* — segmenţi de legătură.

Scanned with OKEN Scanner

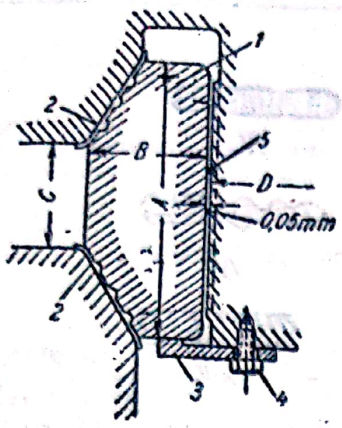


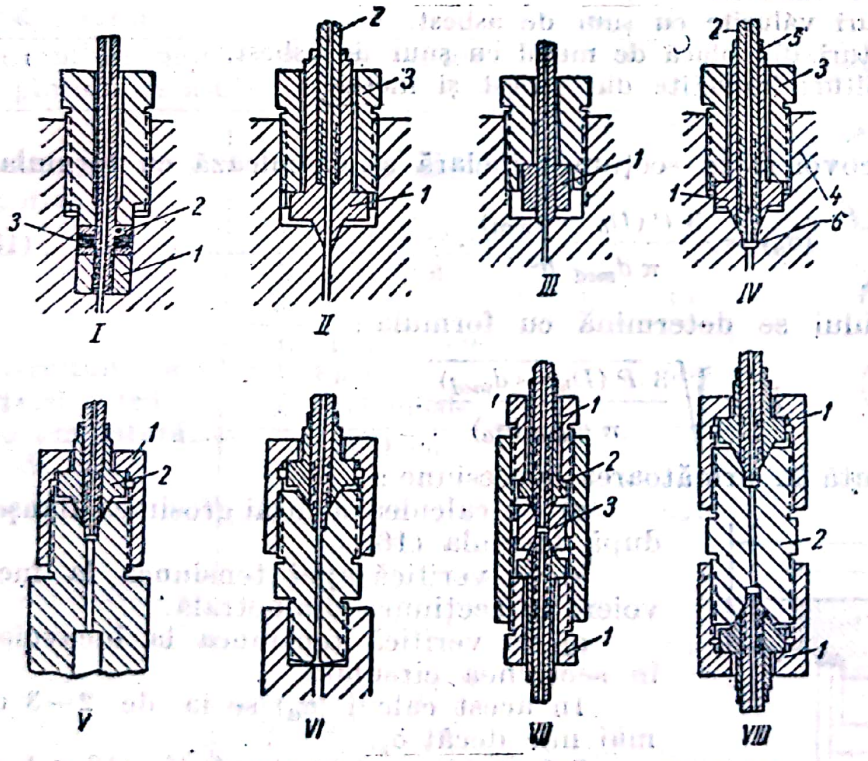
Fig. 12. Dispozitiv de închidere autoetanşant, cu inel de oţel cu conicitate dublă, pentru presiuni de lucru de 325—700 at:

1 — inel de etanşare; *2* — garnituri de aluminiu; *3* — placă de reţinere; *4* — şurub de fixare; *5* — nervuri, opt pe circumferinţă.

Tabela 3

Dimensiunile inelelor cu conicitate dublă (fig. 12)

Diametrul interior al vasului mm	Presiunea at	Dimensiuni, mm			
		A	*B*	*C*	*D*
500	325	80	30	24	466
600	325	80	32	26	566
800	325	100	38	30	760
1 200	325	135	55	52	1 137
500	700	80	35	26	463
600	700	80	35	26	563
800	700	100	65	46	715
900	700	145	75	48	806



Fg. 13. Imbinări de ţevi cu aparate:

I. Imbinare cu autoentaşare:

1 — inel de sprijin; *2* — inel de presare; *3* — garnitură.

II. Etanşare pe con:

1 — con; *2* — ţeavă; *3* — niplu de strângere.

III. Imbinare cu inel de sprijin:

1—înşurubat pe ţeavă.

IV. Imbinare cu ţeavă strunjită conic:

1 — inel de strângere; *2* — ţeavă; *3* — niplu de strângere; *4* — corpul; *5* — feţe pentru cheie; *6* — ghidaj cilindric.

V. Imbinare cu olandez:

1 — olandez; *2* — con.

VI. Imbinare cu niplu intermediar.

VII. Imbinare cu manşon de legătură:

1 — nipluri de strângere; *3* — con; *3* — piesă intermediară.

VIII. Imbinare cu manşon de olandezi:

1 — olandezi; *2* — niplu.

Scanned with OKEN Scanner

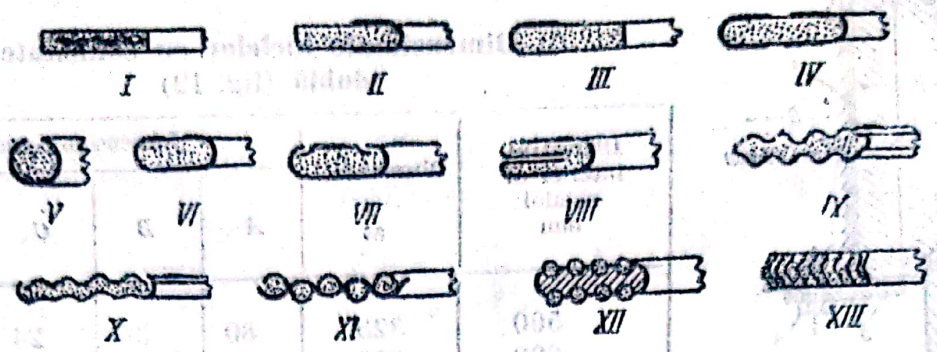


Fig. 14. Garnituri metal-asbest :

I. Garnitură armată cu plasă de cupru.
II. Garnitură de asbest, protejată la interior.
III. Garnitură de asbest, protejată la exterior.
IV. Garnitură de asbest, protejată la exterior și la interior.
V. Garnitură de asbest, învelită cu o foaie de metal.
VI. Garnitură de asbest, învelită cu două foi de metal.
VII. Garnituri de asbest, complect învelite.
VIII. Garnituri gofrate.
IX. Garnituri canelate.
X. Garnituri vălurite.
XI. Garnituri vălurite cu șnur de asbest.
XII. Garnituri din placă de metal cu șnur de asbest.
XIII. Garnituri împletite din asbest și metal.

Tensiunile la încovoiere în secțiunea inelară se calculează cu formula :

$$(\sigma_a) = \frac{3\,P\,(D_b - d_{med})}{\pi\, d_{med}\, h^2}. \qquad (16)$$

Grosimea capacului se determină cu formula :

$$h = \sqrt{\frac{3\,P\,(D_b - d_{med})}{\pi\, d_{med}\,(\sigma_a)}}. \qquad (17)$$

Calculul se execută în următoarea succesiune :

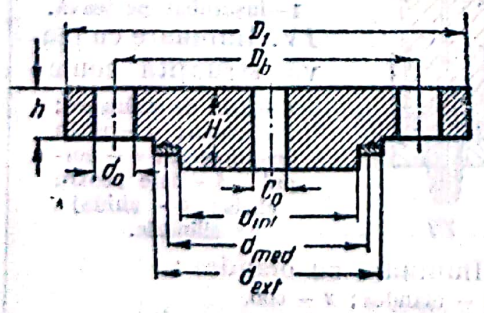


Fig. 15. Dispozitiv plan de închidere. Dimensiuni principale.

a) Se calculează întâi grosimea flanșei, după formula (16).

b) Se verifică apoi tensiunea la încovoiere în secțiunea diametrală.

c) Se verifică tensiunea la încovoiere în secțiunea circulară.

In acest calcul (σ_a) se ia de 2—3 ori mai mic decât σ_c.

Calculul flanșelor rotunde (fig. 16, *a*, *b*, *c*).

Pentru calculul flanșelor sudate sau forjate dintr'o bucată cu corpul autoclavei (fig. 16, *a*) se utilizează formulele :

Tensiunea la încovoiere în secțiunea $a-a$:

$$(\sigma_a) = \frac{3P\,(D_b - D_a)}{\pi\, D_a\, h^2}. \qquad (18)$$

Materiale pentru garnituri şi coeficienţii lor de calcul *Tabela 4*

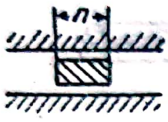
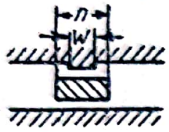
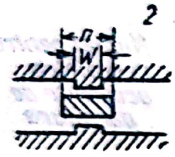
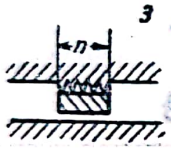
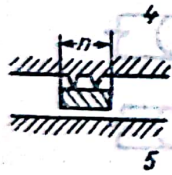
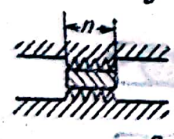
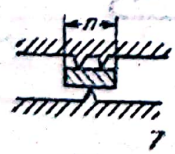
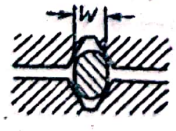
Coeficientul garniturii *m*, pentru condiţiile de lucru şi presiunea specifică de etanşare *q*				
Materialul garniturii		Coeficientul garniturii *m*	Presiunea specifică de etanşare *q*	Schiţe şi observaţii
Foaie de cauciuc cu adesiv		0,50	35	
Cauciuc moale cu un strat de ţesătură sau foaie de cauciuc tare		0,75	53	
Cauciuc tare cu un strat de ţesătură		1.00	70	
Pânză din fibre vegetale (cânepă sau iută)		1,50	140	
Asbest presat sau compoziţie cu asbest		2,50	315	
Asbest (armat) aşezat într'o plasă de sârmă		2,50	315	
Metal gofrat cu un înveliş de asbest sau metal în spirală, cu umplutură de asbest		2,50	315	*Numai pentru suprafeţele acoperite de garnitura*
Garnituri metalice gofrate cu umplutură de asbest		3,00	420	
Metal gofrat	1. Cupru	3,00	420	
	2. Metal monel 3. Fier 4. Oţel moale	3,25	490	
Garnitură de metal neted cu umplutură de asbest	1. Aluminiu 2. Cupru	3,25	490	
	3. Metal monel 4. Fier 5. Oţel moale	3,50	560	
	Oţel cu : 6. 4— 6% Cr 7. 11—13% Cr 8. 16% Cr, 13% Ni, 3% Mo	3,75	630	
Garnituri metalice întregi	1. Aluminiu moale	4,00	700	
	2. Cupru moale 3. Metal admiraliti 4. Fier	4,75	980	
	5. Oţel moale	5,50	1 270	
	6. Metal monel 7. 4— 6% Cr	6,00	1 480	
	8. 11—13% Cr 9. 16% Cr, 13% Ni, 3% Mo	6,50	1 720	

Grosimea flanșei:

$$h = \sqrt{\frac{3\,P\,(D_b - D_a)}{\pi\,D_a\,(\sigma_a)}}\,. \qquad (19)$$

Tabela 5

Lățimea efectivă a garniturii

Schița suprafeței de etanșare	Lățimea efectivă a garniturii b
 1	$\frac{n}{2}$
 2	$\frac{n+w}{4}$
 3	$\frac{n}{4}$
 4	$\frac{n}{3}$
 5	$\frac{n}{4}$
 6	$\frac{w}{8}$
 7	
 8	

Se verifică la încovoiere după secțiunea $a - b$:

$$(\sigma_a) = \frac{3P\,(D_a - D_k)}{\pi\,D_k\,k^2}\,. \qquad (20)$$

Notațiile sunt cele din fig. 16, *a*.

In cazul flanșelor sudate, (σ_a) este cel al cusăturii de sudură.

Pentru calculul flanșelor filetate se folosesc formulele:

Tensiunea la încovoiere în secțiunea diametrală:

$$(\sigma_a) = \frac{3\,P\,(D_b - d_{med})}{\pi\,(D - d_{med} - 2\,d_0)\,h^2}\,, \qquad (21)$$

d_{med} fiind diametrul mediu al filetului flanșei, în cm.

Grosimea flanșei:

$$h = \sqrt{\frac{3\,P\,(D_b - d_{med})}{\pi\,(D - d_{med} - 2\,d_0)\,(\sigma_a)}}\,. \qquad (22)$$

Tensiunea la încovoiere în filet:

$$\sigma = k\,\frac{P}{l\,d_1}\,, \qquad (23)$$

în care:

l este lungimea de înșurubare a filetului, în cm;

d_1 — diametrul exterior al filetului, în cm;

k — coeficient de formă al filetului.

Pentru filet metric $k = 0{,}81$, iar pentru filet Whitworth sau filet în țoli pentru țevi $k = 0{,}88$.

Restul notațiilor sunt cele din fig. 16, *b*.

Filetul se mai verifică și la strivire cu formula:

$$\sigma_{str} = \frac{4\,P}{\pi\left(d_1^2 - d_2^2\right)z}\,, \qquad (24)$$

în care:

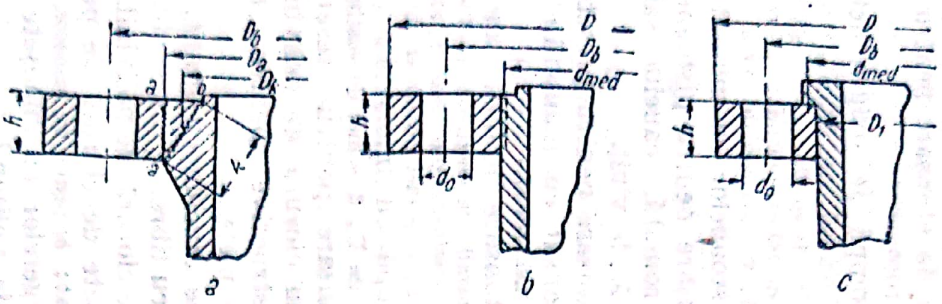
d_1 este diametrul exterior al filetului, în cm;

d_2 — diametrul interior al filetului, în cm;

z — numărul de pasuri purtătoare.

Scanned with OKEN Scanner

Flanșele libere (fig. 16, *c*) se calculează cu formulele:



a *b* *c*

Fig. 16. Flanșe. Dimensiuni principale:
a — flanșă forjată sau sudată; *b* — flanșă înșurubată; *c* — flanșă liberă.

Încovoierea în plan diametral:

$$\sigma_a = \frac{3\,P\,(D_b - d_{med})}{\pi\,(D - D_1 - 2\,d_0)\,h^2}. \qquad (25)$$

Grosimea flanșei:

$$h = \sqrt{\frac{3\,P\,(D_b - d_{med})}{\pi\,(D - D_1 - 2\,d_0)\,(\sigma_a)}}. \qquad (26)$$

Pentru calculul buloanelor și al presoanelor se utilizează relația:

$$\sigma_k = k\,\frac{P}{n\,A}, \qquad (27)$$

unde:

n este numărul buloanelor;
A — secțiunea minimă a buloanelor, în cm²;
k = 1,1 ... 1,35 — pentru buloane care se înșurubează sub sarcină;
k = 1 — pentru buloane care se înșurubează fără sarcină.

Pentru sarcini suplimentare care apar în buloane din cauza deformării elastice a flanșelor sau a diferențelor de temperatură, se găsesc indicații de calcul în literatură.

3. Dispozitive de etanșare a pieselor mobile

In această categorie sunt cuprinse presetupele pentru tijele pistoanelor, agitatoarelor, arborelui de comandă al ventilelor, manșetele pistoanelor și, în general, toate dispozitivele care servesc la etanșarea unei piese mobile față de una fixă.

Cel mai răspândit sistem de etanșare este cel cu manșete sau inele de piele, cauciuc, mase plastice, metale moi, garnituri metaloplastice sau asbest.

Pentru unele cazuri se utilizează și simpla ajustare cu toleranțe foarte mici, obținută prin șlefuire.

O clasă deosebită o formează etanșările în labirint, care asigură etanșarea pieselor în rotație prin reducerea forței vii a fluidului sub presiunea, prin destinderi succesive. La acest tip de etanșări trebue să se admită o mică scăpare continuă de fluid din spațiul sub presiune.

In fig 17—23 sunt reprezentate o serie de tipuri de dispozitive de etanșare, iar în tabelele 6—16 sunt redate dimensiunile lor principale.

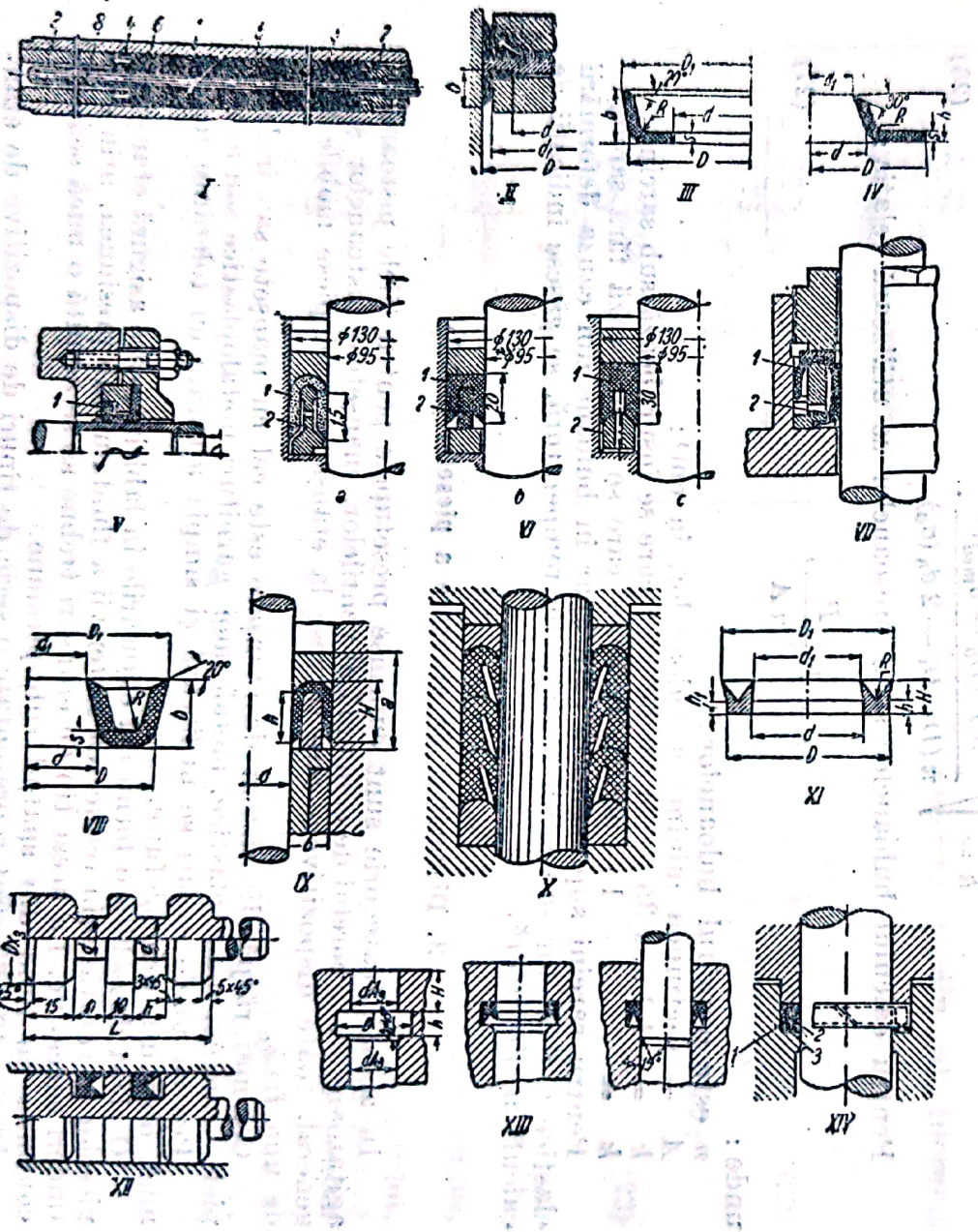


Fig. 17. Dispozitive de etanşare pentru arbori şi pistoane:

I. Presetupă pentru pompă de oxigen lichid, cu inele de etanşare şi bucşă de grafit presat:
1 — cilindrul pompei; 2 — bucşă de sprijin; 3 — bucşă de grafit; 4 — inel intermediar; 5 — inel de asbest grafitat; 6 — grafit fulgi, presat; 7 — inel de ungere; 8 — plunger de metal monel.

II. Etanşarea pistoanelor cu manşete.

III. Manşetă de etanşare pentru pistoane, confecţionată din piele cromată, cauciuc sau policlorură de vinil.

IV. Manşetă de etanşare pentru presetupă.

V. Arbore etanşat cu manşetă:
1 — inel resort.

VI. Manşete de etanşare în formă de U:
a) 1 — manşetă; 2 — inel metalic de susţinere; b) 1 — manşetă de gutapercă; 2 — inel de susţinere din acelaşi material; c) 1 — manşetă de gutapercă; 2 — inel distanţier de metal.

VII. Presetupă cu manşetă:
1 — manşetă în formă de U; 2 — inel de susţinere.

VIII. Manşetă de etanşare pentru presetupă de piele cromată sau clorură de polivinil.

IX. Dimensiuni constructive pentru manşete de piele.

X. Manşete ASME de cauciuc cu grafit, armate cu fibre.

XI. Manşete de clorură de polivinil.

XII. Piston cu manşete de clorură de polivinil:
a) piston nemontat; b) piston cu manşete.

XIII. Etanşarea plungerelor cu manşete de clorură de polivinil.

XIV. Inel de etanşare de cauciuc:
1 — inel de cauciuc gol la interior; 2 — umplutură de cânepă; 3 — orificii.

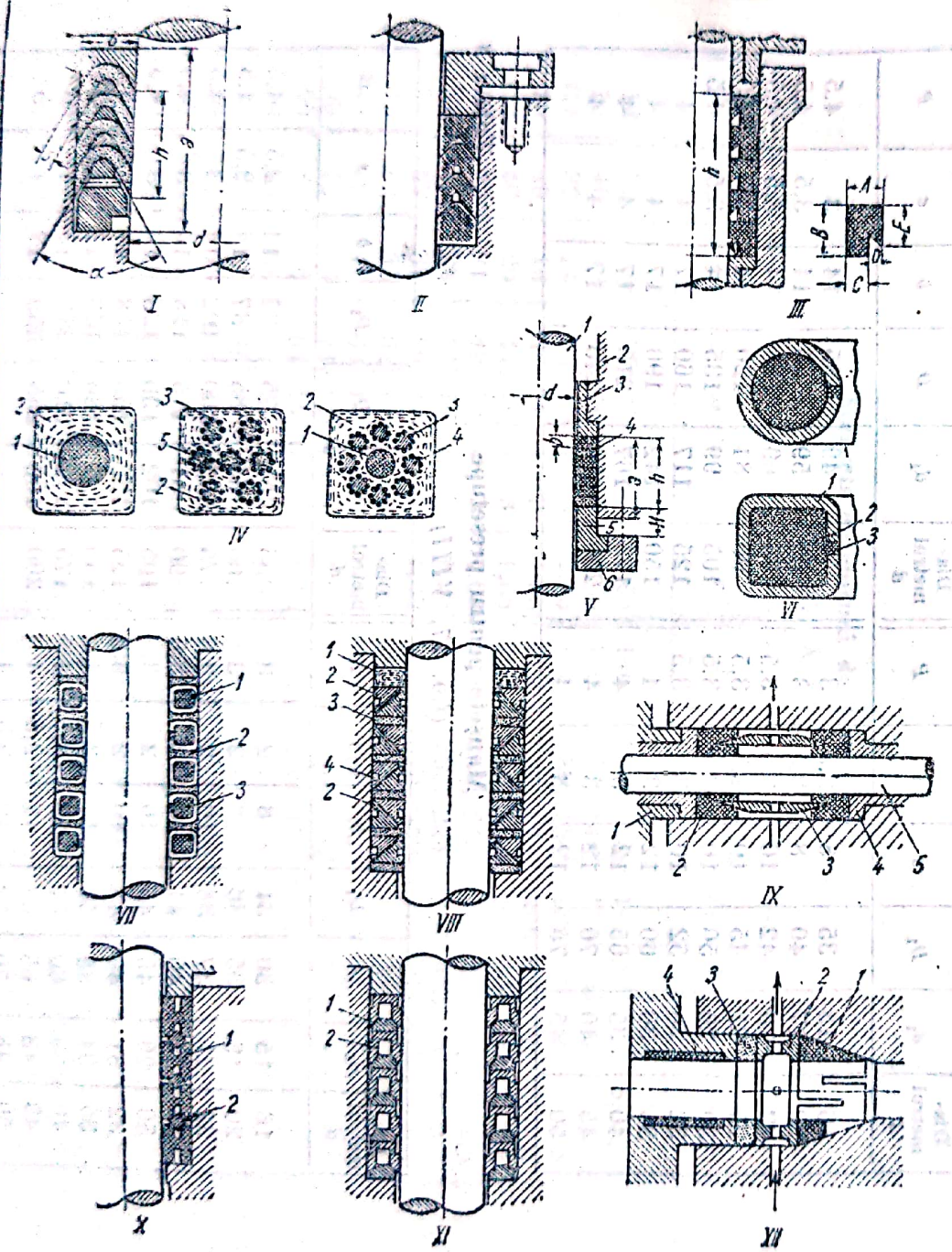


Fig. 18. Garnituri pentru presetupe:
I. Manşete în unghi ($\alpha = 60°$; $90°$ şi $120°$).
II. Garnituri de clorură de polivinil.
III. Garnituri tip „Layon".
IV. Garnituri compuse, moi:
1 — cauciuc; *2* — împletitură de fire de bumbac; *3* — fascicole de sârmă de plumb; *4* — fâşii de piele; *5* — miez de fibre.
V. Presetupă cu garnitură moale pentru prese hidraulice:
1 — plunger; *2* — cilindru; *3* — bucşă de etanşare; *4* — garnitură; *5* — bucşă de strângere; *6* — flanşă de strângere.
VI. Inele metalice cu umplutură moale:
1 — înveliş metalic; *2* — garnitură moale cu grafit; *3* — orificii.
VII. Presetupă cu inele metalice:
1 — metal alb; *2* — carton presat sau piele; *3* — grafit.
VIII. Garnitură combinată din inele metalice şi piele:
1 — inel împletit din cânepă; *2* — inel de bronz; *3* — piele; *4* — metal alb.
IX. Garnitură formată din două inele de metal alb:
1 — bucşa presetupei; *2* — inele de metal alb; *3* — inel de curgere; *4* — bucşă de fund; *5* — tijă.
X. Presetupă de inele de metal alb şi inele de oţel:
1 — inele de metal alb; *2* — inele de oţel.
XI. Garnituri de manşete metalice:
1 — inel de oţel; *2* — manşetă de metal alb.
XII. Etanşare cu inel conic:
1 — inel conic segmentat, de metal alb; *2* — inel de ungere; *3* — garnitură moale *4* — bucşa presetupei.

Manşete de etanşare pentru pistoane *Tabela 6*

(fig. 17, *II* şi *III*)

Diametrul cilindrului D	D_1	$d^{+1,0}_{+0,5}$	b	s	R	Diametrul cilindrului D	D_1	$d^{+1,0}_{+0,5}$	b	s	R
45	48	25	8	2	3	150	156	120	14	3,5	4,5
50	53	30	8	2	3	175	181	135	14	3,5	4,5
55	58	35	8	2,5	3	200	208	160	17	4	5
65	68	40	8	2,5	3	250	258	205	17	4	5
75	79	50	10	2,5	3,5	300	309	255	20	4,5	5,5
90	95	60	12	3	4	350	359	305	20	4,5	5,5
105	110	75	12	3	4	400	409	350	20	4,5	5,5
125	131	95	14	3,5	4,5	500	509	450	20	4,5	5,5

Manşete pentru presetupe *Tabela 7*

(fig. 17, *IV*)

Diametrul d	d_1	D_1	b	s	P	Diametrul d	d_1	D	b	c	P
16	13	35	8	2,5	3	55	49	85	14	3	4,5
20	17	40	8	2,5	3	65	59	95	14	3,5	4,5
22	18	42	10	2,5	3,5	75	69	105	14	3,5	4,5
25	21	45	10	2,5	3,5	90	84	120	14	3,5	4,5
30	26	50	10	2,5	3,5	105	99	135	14	3,5	4,5
32	28	52	10	3	3,5	125	117	160	17	4	4
35	30	60	12	3	4	150	142	190	17	4	4
40	35	65	12	3	4	175	167	215	17	4	4
45	40	70	12	3	4	200	192	240	17	4	4
50	45	75	12	3	4						

Manşete pentru presetupe *Tabela 8*

(fig. 17, *VIII*)

Diametrul d	d_1	D	D_1	b	s	R	Diametrul d	d_1	D	D_1	b	s	R
16	15	30	31	8	2	3	55	53	75	77	14	2,5	4,5
20	19	35	36	8	2	3	65	63	85	87	14	2,5	4,5
22	21	37	38	10	2	3,5	75	73	100	102	14	3	4,5
25	24	40	41	10	2	3,5	90	87	115	118	14	3	4,5
30	29	45	45	10	2	3,5	105	102	130	133	14	3	4,5
32	31	47	48	10	2	3,5	125	122	155	158	17	3,5	5
35	34	55	56	12	2,5	4	150	147	180	183	17	3,5	5
40	39	60	61	12	2,5	4	175	172	210	213	17	4	5
45	43	65	67	12	2,5	4	200	196	235	239	17	4	5
50	48	70	72	12	2,5	4							

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 9

Manşete pentru etanşat plungere
(fig. 17, IX)

Diametrul plungerului d	b	H	s	h	a
$\leqslant 89$	10	14—16	3—3,5	10	22
90—240	15	22—25	4—5	14	35
255—459	20	32—34	5—6	24	48
460—710	22	41—44	5—7	34	64
> 710	25	48—51	5—7	40	71

Tabela 10

Manşete de clorură de polivinil
(fig. 17, XI)

d	D	d_1	D_1	H	h	h_1	R	d	D	d_1	D_1	H	h	h_1	R
12	32	9	35	10	4	3	1,65	140	160	135	165	14	6	5	1,65
16	40	12	44	10	4	3	1,65	150	170	145	175	14	6	5	1,65
(18)	32	14	36	10	4	3	1,65	160	180	154	186	18	9	8	2,5
20	40	16	44	10	4	3	1,65	170	200	164	206	18	9	8	2,5
(24)	40	20	44	10	4	3	1,65	200	230	194	236	18	9	8	2,5
25	45	21	49	10	4	3	1,65	220	250	218	256	18	9	8	2,5
32	52	28	56	14	4	3	1,65	250	280	244	286	18	9	8	2,5
35	55	31	59	14	6	5	1,65	280	310	272	318	25	11	10	2,5
40	60	36	64	14	6	5	1,65	330	350	312	358	52	11	10	2,5
45	65	41	69	14	6	5	1,65	360	400	350	410	25	10	11	2,5
50	70	46	74	14	6	5	1,65	400	440	390	450	25	10	11	2,5
60	80	56	84	14	6	5	1,65	440	480	428	492	30	14	13	3,3
70	90	66	94	14	6	5	1;65	520	560	508	572	30	14	13	3,3
75	95	71	99	14	6	5	1,65	540	580	528	592	30	14	13	3,3
80	100	76	104	14	6	5	1,65	580	620	568	632	30	14	13	3,3
85	105	81	109	14	6	5	1,65	620	660	608	672	30	14	13	3,3
90	110	86	114	14	6	5	1,65	700	740	685	755	40	21	20	3,3
100	120	96	124	14	6	5	1,65	800	840	785	855	40	21	20	3,3
110	130	105	135	14	6	5	1,65	900	940	855	955	40	21	20	3,3
120	140	115	145	14	6	5	1,65	980	1 020	965	1 035	40	21	20	3,3
130	150	125	155	14	6	5	1,65								

Tabela 11

Dimensiunile pistoanelor care se etanşează cu manşete de clorură de polivinil
(fig. 17, *XII*)

Dx_3	Simbol	d	h	L	Dx_3	Simbol	d	h	L
32	12/32	13	12	64	95	75/95	76	17	74
40	16/40	17	12	64	100	80/100	81	17	74
45	25/45	26	12	64	105	85/105	86,5	17	74
52	32/52	33	17	74	110	90/110	91,5	17	74
55	35/55	36	17	74	120	100/120	101,5	17	74
60	40/60	41	17	74	130	110/130	111,5	17	74
65	45/65	46	17	74	140	120/140	122	17	74
70	50/70	51	17	74	150	130/150	132	17	74
80	60/80	61	17	74	160	140/160	142	17	74
90	70/90	71	17	74	170	150/170	152	17	74

Tabela 12

Dimensiunile plungerilor etanşaţi cu manşete de clorură de polivinil
(fig. 17, *XIII*)

dA_3	Simbol	D	h	H	dA_3	Simbol	D	h	H
20	20/40	40	12	25	85	85/110	105	17	35
25	25/45	45	12	25	90	90/110	110	17	35
32	32/52	52	17	30	100	100/120	120	17	35
35	35/55	55	17	30	110	110/130	130	17	35
40	40/60	60	17	30	120	120/140	140	17	35
45	45/65	65	17	30	130	130/150	150	17	40
50	50/70	70	17	30	140	140/160	160	17	40
60	60/80	80	17	30	150	150/170	170	17	40
70	70/90	90	17	30	160	160/180	180	17	40
75	75/95	95	17	35	170	170/200	200	21	45
80	80/100	100	17	35	200	200/230	230	21	45

Tabela 13

Dimensiunile manşetelor în unghi
(fig. 18, *I*)

Diametrul d	b	s	h	a	n
Manşete cu un unghi de 60°					
$\leqslant 89$	10	3—4	20	50	3
90—254	15	4—5	27	55	4
255—459	20	5—5,5	33	68	4
460—710	22	5—7	50	97	5
>710	25	5—7	60	105	6

Scanned with OKEN Scanner

(Tabela 13 continuare)

Diametrul d	b	s	h	a	n
Manşete cu un unghi de 90°					
89	10	3—4	14	28	3
90—254	15	4—5	22	43	4
255—459	20	5—5,5	28	55	4
460—710	22	5—7	40	75	5
>710	25	5—7	48	84	6
Manşete cu un unghi de 120°					
89	10	3—4	12	38	3
90—254	15	4—5	20	43	4
255—459	20	5—5,5	26	50	4
460—710	22	5—7	35	64	5
>710	25	5—7	43	75	6

Tabela 14

Dimensiunile presetupei cu garnituri tip „Layon"
(fig. 18, *III*)

Diametrul plungerului d	Dimensiunile presetupei s	Dimensiunile presetupei h		Numărul inelelor	
		p <200 at	p >200 at	p <200 at	p >200 at
50— 80	10	80	100	4	5
80—200	15	120	150	4	5
200—440	20	160	210	4	5—6
>440	25	210	250	4—5	5—6

Tabela 15

Garnitura tip „Layon"
(fig. 18, *III*)

A	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
B	18	24	24	27	27	27	31	31	31	33	33	36	36	40	40	40	45	45	45	45	45
C	6	6	7	7	8	9	9	10	11	11	12	12	13	13	14	15	15	16	17	18	19
D	4	5	5	6	6	6	7	7	7	8	8	9	9	10	10	10	11	11	11	11	11
E	16	20	20	22	22	22	26	26	26	28	28	30	30	33	33	33	38	38	38	38	38

Tabela 16

Presetupe folosite la prese hidraulice
(fig. 18, *V*)

Diametrul plungerului d	b	a	H	Numărul straturilor	h
⩽ 89	10	85	15	8	80
90—140	15	130	20	8	120
141—405	20	210	30	10	300
405	25	270	40	10	250

Tabela 17

Materiale de garnitură pentru presetupă

Materialul	Felul garniturii	Ungere	Temperatura maximă
Grafit presat și grafit solzi	Inele pentru pistoane și presetupe, masă de umplere	Fără sau cu ulei	200°C cu ungere 350°C fără ungere
Piele brută Piele de crom	Manșete de pistoane, manșete în formă de U, inele	Ulei Emulsie de apă cu ulei	70°C
Clorură de polivinil	Manșete, inele rotunde, în unghi sau în formă de U	Apă Emulsie de apă cu ulei Ulei	60°C
Cauciuc	Manșete, șnur țesut cu asbest	Apă Emulsie de ulei (la garnituri de cauciuc SKN)	70...100°C
Lână de plumb cu grafit	Umplutură în masă, inele presate	Fără sau cu ulei	200°C
Asbest grafitat sau cu seu	Șnur împletit, inele preformate	Ulei	70...100°C
Cânepă sau bumbac cu seu	Șnur, inele	Apă Ulei	70...100°C
Metal alb 80 % Pb,12 %Sn,8 %Sb 45 % Pb,45 %Sn,10 %Sb 89 % Sn, 4 %Cu, 7 %Sb	Inele Inele	Ulei Ulei	100°C 150°C 200°C
Bronz 60 % Pb,2 % Ni,38 %Cu 96 % Cu,2 % Sb, 2 %Al	Inele Inele	Ulei Ulei	300°C 430°C

Scanned with OKEN Scanner

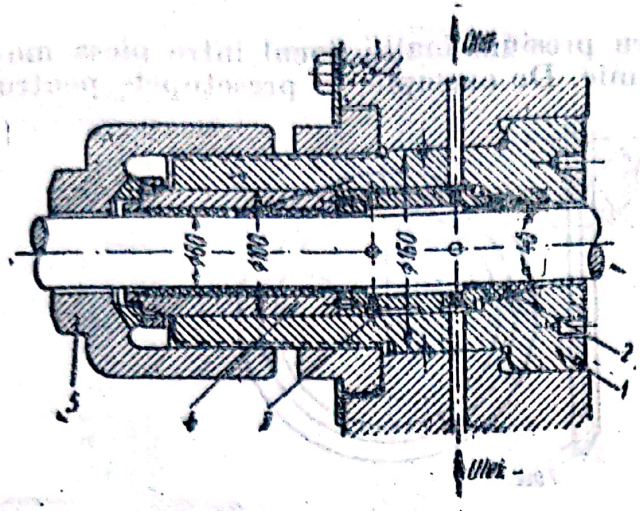


Fig. 19. Presetupă pentru pompe de recirculat gaze sub 300 at:

1 — cutia presetupei; *2* — inel de etanşare nesecţionat, de metal alb; *3* — inel de ungere; *4* — bucşă de ghidaj; *5* — piuliţă de strângere.

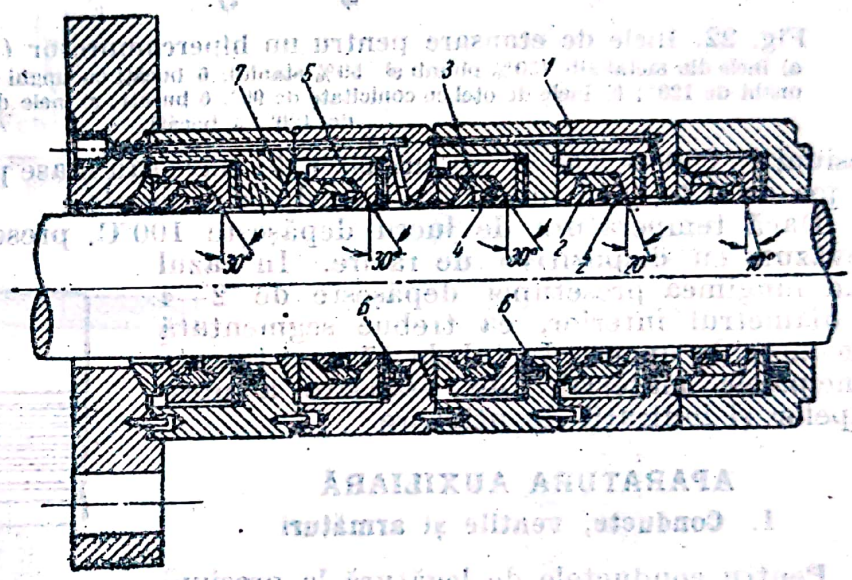


Fig. 20. Presetupă pentru compresoare de înaltă presiune:

1 — corpul presetupei; *2* — inele de etanşare trapezoidale; *3* — inel în formă de T; *4* — ştifturi de fixare; *5* — inele de susţinere; *6* — arcuri; *7* — rondele sferice.

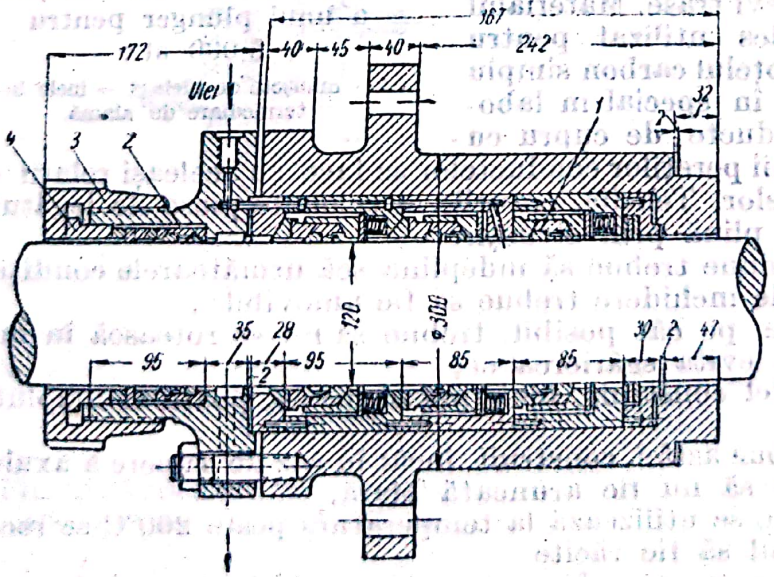


Fig. 21. Presetupă de presiune înaltă. Exemplu de construcţie:

1 — inel de etanşare; *2* — garnitura presetupei preliminare; *3* — piuliţă de strângere; *4* — bucşă.

In construcția presetupelor pentru presiuni înalte, jocul între piesa mobilă și cea fixă trebue să fie cât mai mic. De exemplu, la presetupele pentru

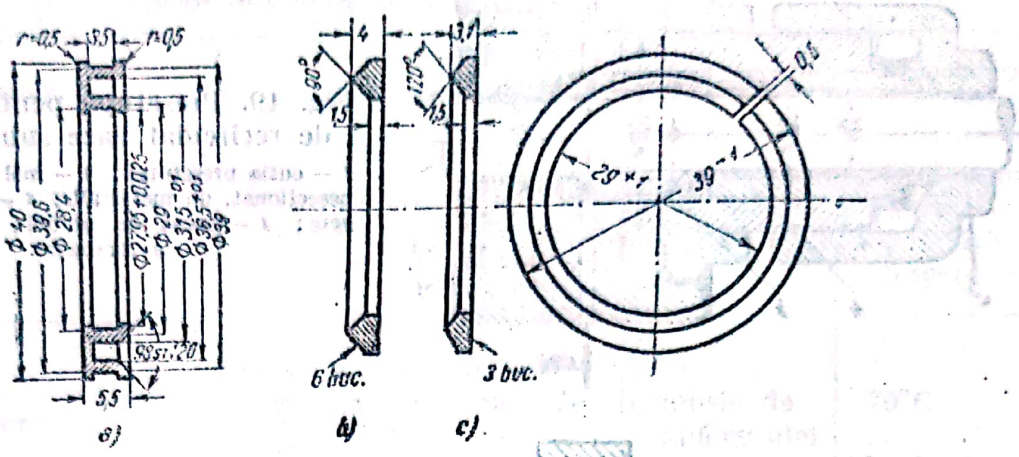


Fig. 22. Inele de etanșare pentru un hipercompresor (325 — 4 000 at):
a) inele din metal alb (50% plumb și 50% staniu), 6 bucăți cu unghi de 98° și 3 bucăți cu unghi de 120°; b) inele de oțel cu conicitate de 90°, 6 bucăți; c) inele de oțel cu conicitate de 120°, 3 bucăți.

presiuni de 200 — 300 at. cu manșete de piele sau mase plastice, se recomandă un joc de 0,1—0.15 mm între cele două elemente.

Dacă temperatura de lucru depășește 100°C, presetupele trebue să fie prevăzute cu dispozitive de răcire. In cazul când lungimea presetupei depășește de 2—4 ori diametrul interior, ea trebue segmentată prin inele de ungere. In tabela 17 sunt trecute principalele materiale de etanșare a presetupelor și indicații de utilizare.

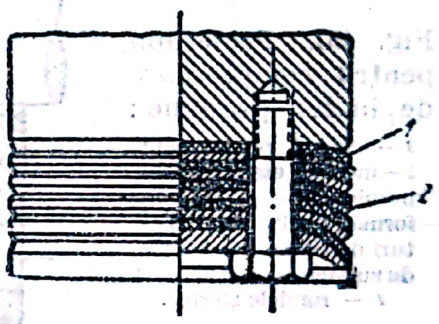


Fig. 23. Detalii de etanșare a unui plunger pentru 5 000 at:
1 — manșete de piele; 2 — inele intermediare de alamă.

APARATURA AUXILIARĂ

1. Conducte, ventile și armături

Pentru conductele de legătură la presiuni înalte se utilizează numai țevi trase. Materialul de construcție cel mai des utilizat pentru conductele de presiune este oțelul carbon simplu sau aliat. In unele cazuri, în special în laborator, se utilizează și conducte de cupru cu pereți groși. Calculul grosimii pereților conductelor se face cu aceleași relații ca și pentru corpul autoclavelor. Teurile, coturile și celelalte piese de legătură se confecționează din bară plină prin strunjire.

Ventilele de înaltă presiune trebue să îndeplinească următoarele condiții:

— pastila și scaunul de închidere trebue să fie amovibile;

— pastila de închidere, pe cât posibil, trebue să nu se rotească în momentul etanșării, pentru a evita sgârierea ei;

— ventilul trebue astfel construit, încât presetupa să poată fi umplută și strânsă sub presiune,

— capul ventilului trebue astfel construit, încât în caz de rupere a axului filetat pastila de închidere să nu fie aruncată afară,

— pentru ventilele care se utilizează la temperatura peste 200°C se recomandă ca presetupa și axul să fie răcite.

In fig. 24—35 sunt reprezentate câteva tipuri de ventile, treceri de electrozi și armături.

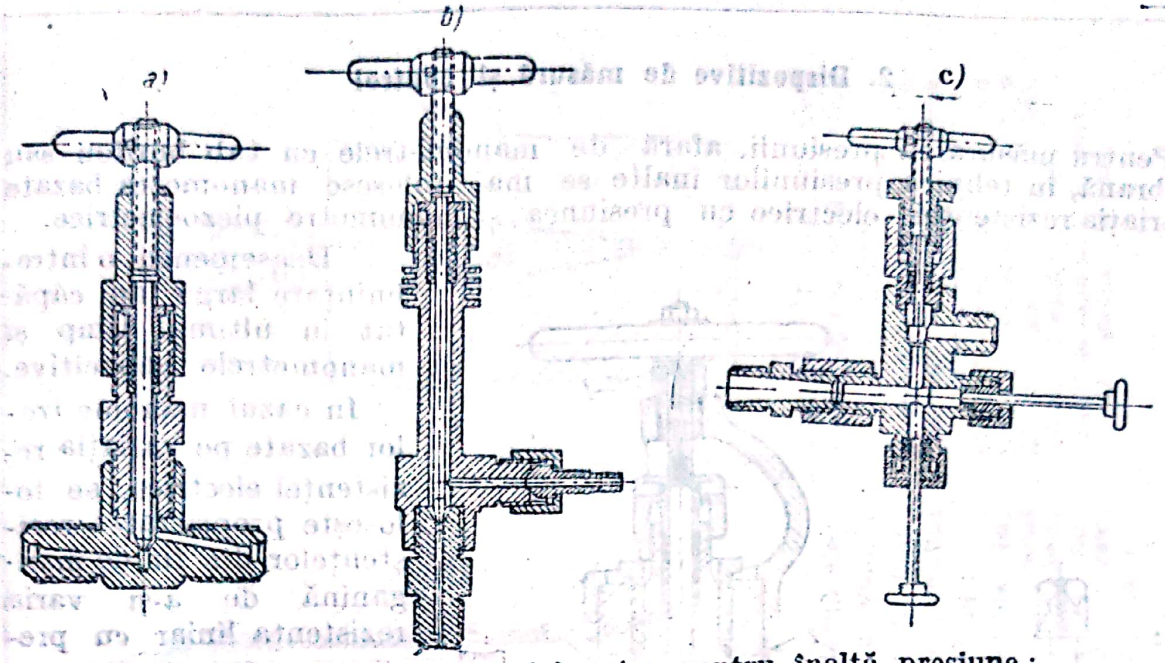


Fig. 24. Ventile de laborator pentru înaltă presiune:
a) ventil pentru 1 000 at; *b)* ventil cu răcire; *c)* ventil pentru produse care tind să înfunde canalele.

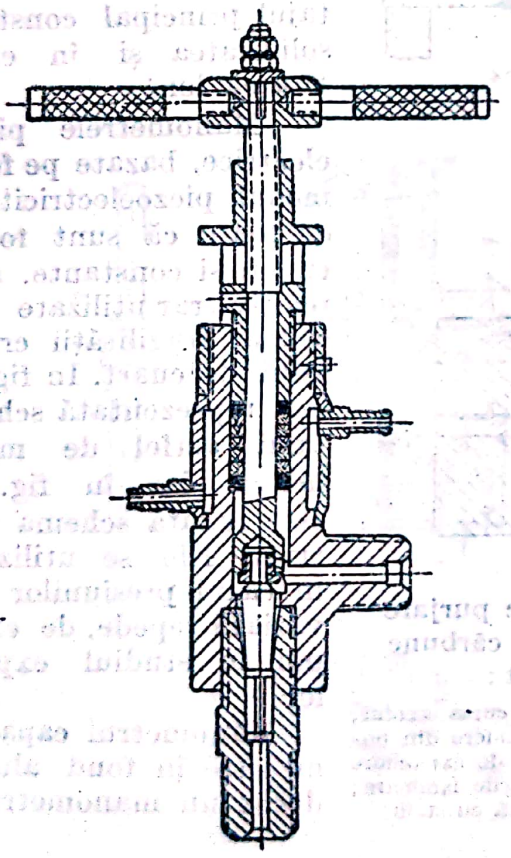


Fig. 25. Ventil pentru presiuni de 300 at şi temperaturi înalte.

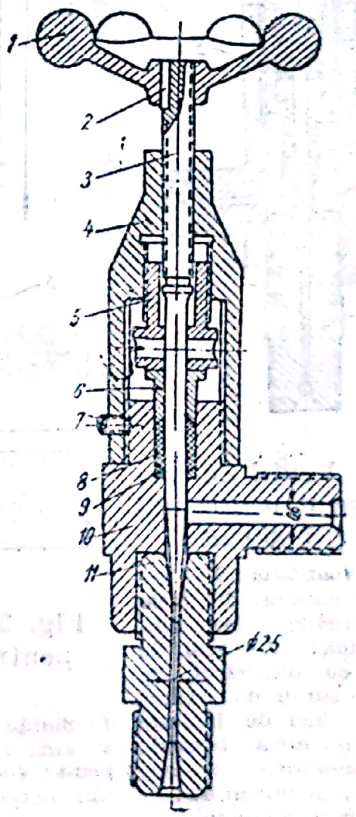


Fig. 26. Ventil de reglat precis debitele:
1 — roată; *2* — pană; *3* — ax; *4* — punte; *5* — piuliță de strângere; *6* — bucșă; *7* — șurub de fixare; *8* — garnitură de clorură de polivinil; *9* — inel de fund; *10* — corpul ventilului; *11* — niplu cu scaunul ventilului.

Scanned with OKEN Scanner

2. Dispozitive de măsură și control

Pentru măsurarea presiunii, afară de manometrele cu tub burdon sau membrană, în tehnica presiunilor înalte se mai folosesc manometre bazate pe variația rezistenței electrice cu presiunea și manometre piezoelectrice.

Deasemenea, o întrebuințare largă au căpătat în ultimul timp și manometrele capacitive.

In cazul manometrelor bazate pe variația rezistenței electrice, se folosește proprietatea rezistențelor din fir de manganină de a-și varia rezistența liniar cu presiunea. Un astfel de manometru este reprezentat în fig. 36. Avantajul principal constă în soliditatea și în exactitatea lor.

Manometrele piezoelectrice, bazate pe fenomenul piezoelectricității, cu toate că sunt foarte exacte și constante, sunt relativ rar utilizate din cauza fragilității cristalului de cuarț. In fig. 37 este reprezentată schema unui astfel de manometru iar în fig. 38 este redată schema electrică. Ele se utilizează în cazul presiunilor care variază repede, de exemplu în studiul exploziilor.

Manometrul capacitiv nu este în fond altceva decât un manometru cu membrană. Deplasarea membranei se măsoară prin variația capacității față de un electrod fix, montat izolat din punct de vedere electric.

Pe această cale se poate măsura o deplasare foarte mică a membranei și din această cauză deformațiile remanente sunt mai puțin de temut. In fig. 39 este reprezentată schema unui astfel de manometru.

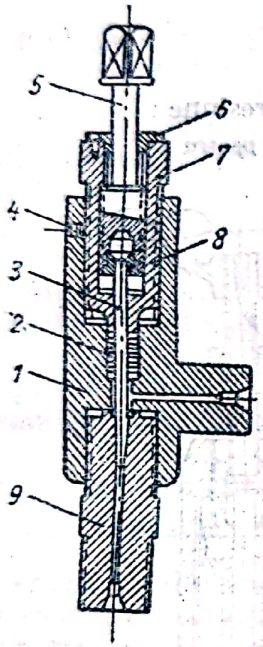


Fig. 27. Ventil cu reglaj fin, pentru presiuni până la 5 000 at:

1 — corpul ventilului; *2* — împachetaj de etanșare din inele de piele alternând cu inele subțiri de alamă; *3* — acul de închidere, cu diametrul de 6 mm; *4* — șurub de fixare; *5* — ax; *6* — inel de limitare a cursei (din două bucăți); *7* — bucșa presetupei; *8* — inel de fixare a acului în ax; *9* — scaunul ventilului.

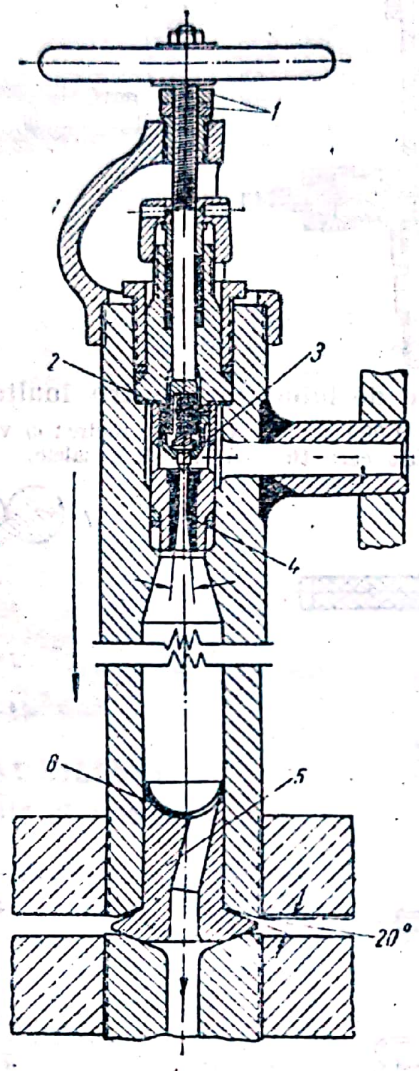


Fig. 28. Ventil de purjare pentru noroi de cărbune sub 700 at:

1 — piuliță care limitează cursa axului; *2* — arc; *3* — vârf de închidere din popedit; *4* — scaun și tuleră de expandare din popedit; *5* — piesă de laminare; *6* — suprafață acoperită cu stelit.

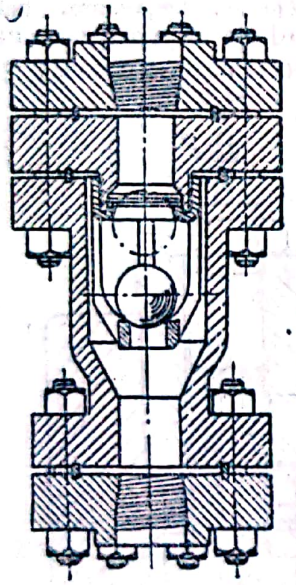


Fig. 29. Ventil de reţinere cu bilă.

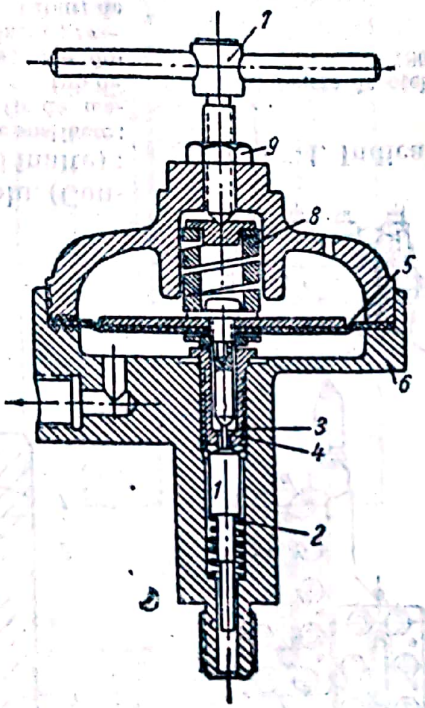


Fig. 30. Reductor de presiune dela 1 000 at la 8 at:

1 — supapă; 2 — resortul supapei; 3 — scaun; 4 — împingător; 5 — diafragmă de cauciuc; 6 — corpul reductorului; 7 — şurub de reglaj; 8 — resort; 9 — piuliţă de fixare.

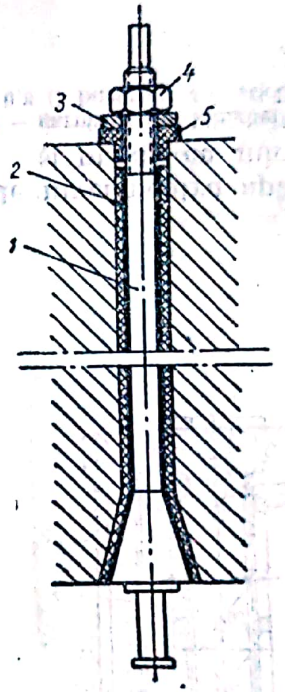


Fig. 31. Bornă electrică pentru coloane de sinteză a amoniacului la presiuni de 800 at:

1 — tijă conică de oţel; 2 — izolaţie din straturi de mică şi şnur de asbest; 3 — rondele de oţel; 4 — piuliţă de strângere; 5 — rondelă izolantă

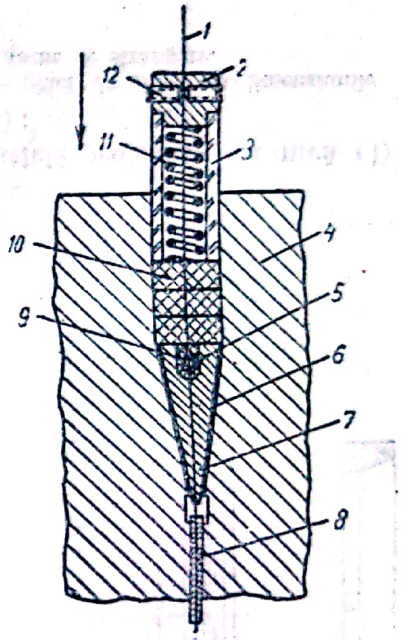


Fig. 32. Trecere de electrozi pentru presiuni până la 3 000 at.:

1 — coardă de pian cu diametrul de 0,33 mm; 2 — ghidaj de alamă; 3 — tub de sticlă; 4 — corpul autoclavei; 5 — aliaj moale; 6 — izolaţie de piatră ponce cu grosimea de 0,125 mm; 7 — con de oţel; 8 — tub de sticlă; 9 — nod; 10 — dopuri de cauciuc; 11 — resort; 12 — şuruburi de fixare.

Scanned with OKEN Scanner

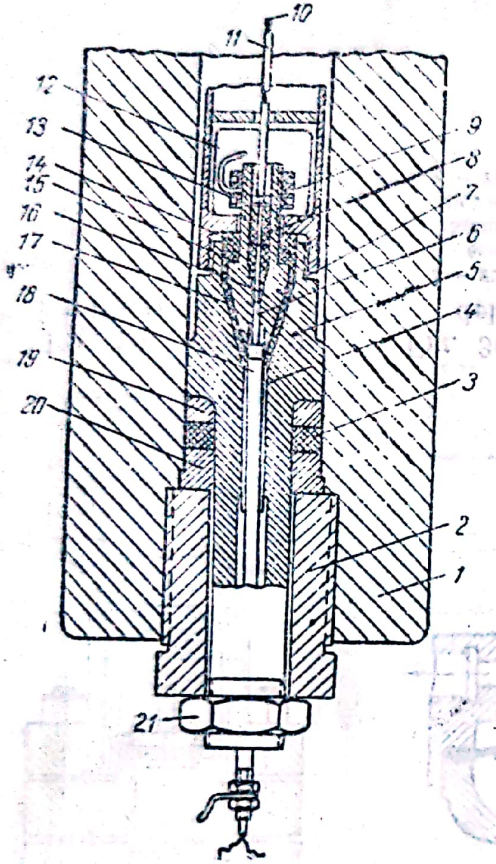
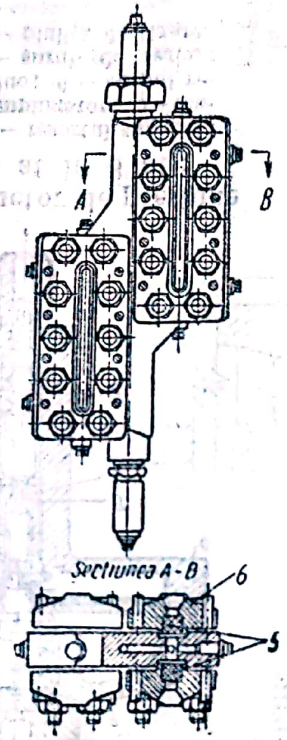


Fig. 33. Trecere pentru termocuplu. (Construcţia Institutului de presiuni înalte):
1 — corpul reactorului; *2* — piuliţă de susţinere; *3* — garnitură de cauciuc; *4* — izolaţie cu fir de mătase; *5* — capul dispozitivului de etanşare; *6* — tub de porţelan cu două canale; *7* — con de fildeş; *8* — dopuri de cauciuc; *9* — umplutură de lac plastic; *10* — punctul de sudură al termocuplului; *11* — tuburi de izolaţie de porţelan; *12* — etanşare suplimentară cu lac; *13* — piulite; *14* — bucşă de textolit; *15* — etanşare de cauciuc; *16* — conul bornei; *17* — izolaţie cu mică şi fir de mătase; *18* — tub metalic; *19* şi *20* — inele de oţel; *21* — piuliţă de strângere.



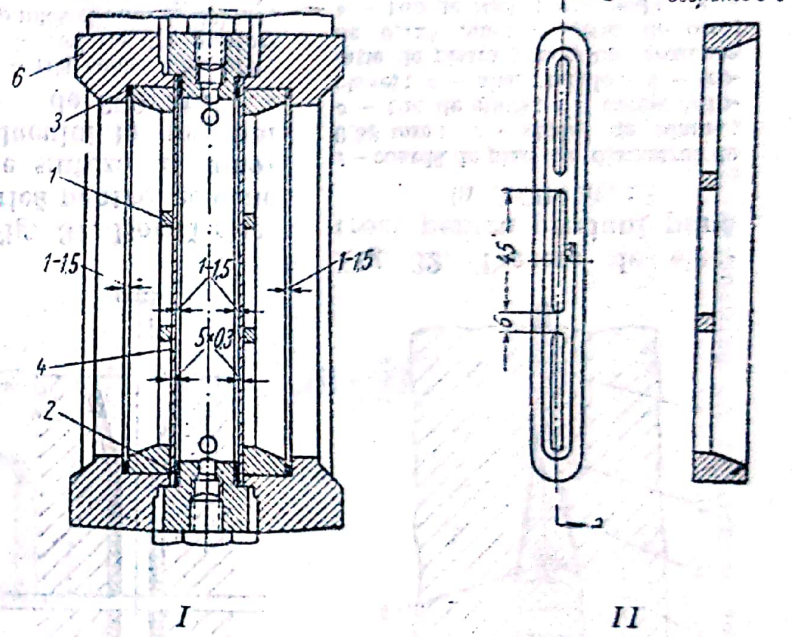


Fig. 34. Indicatoare de nivel pentru apă, cu sticlă protejată cu mică (I) şi numai cu mică (II):
1 — piese de oţel; *2* şi *3* — garnituri de klingherit; *4* — plăci de mică cu dimensiunile 180 × 30 × 0,3 (5 bucăţi); *5* — sticlă; *6* — rame de strângere.

Scanned with OKEN Scanner

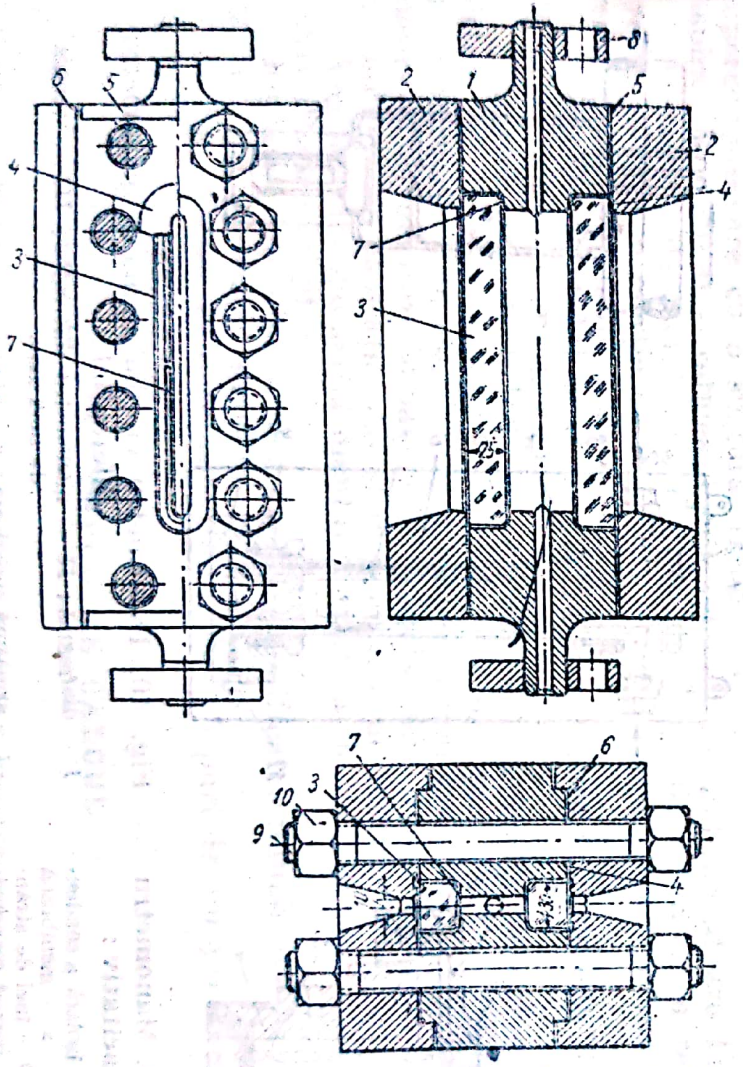


Fig. 35. Indicator de nivel utilizat în instalațiile de hidrogenat cărbunii ($p=700$ at și $t=200°C$):

1 — corpul indicatorului; *2* — capac; *3* — vizor $210\times30\times25$ mm; *4* — garnituri de aluminiu cu grosimea de 0,5 mm; *5* și *6* — distanțiere de aluminiu cu grosimea de 0,5 mm; *7* — inel de aluminiu cu diametrul de 4 mm; *8* — flanșă; *9* — prezoane; *10* — piulițe.

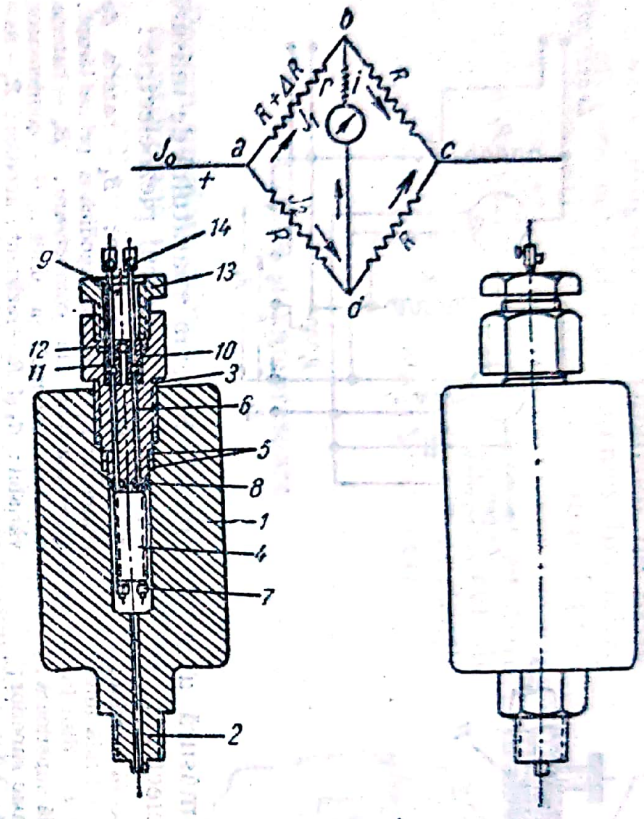


Fig. 36. Manometre cu rezistență de manganină:

1 — corpul manometrului; *2* — ștuț; *3* — cap; *4* — bobină de manganină; *5* — inele metalice cu garnitură de cauciuc între ele; *6* — conductori; *7* — piulițe-contact; *8* și *9* — bucșă de ebonită; *10* — garnitură de ebonită; *11* — garnitură de cauciuc; *12* — bucșă metalică; *13* — piuliță de strângere; *14* — cleme.

Scanned with OKEN Scanner

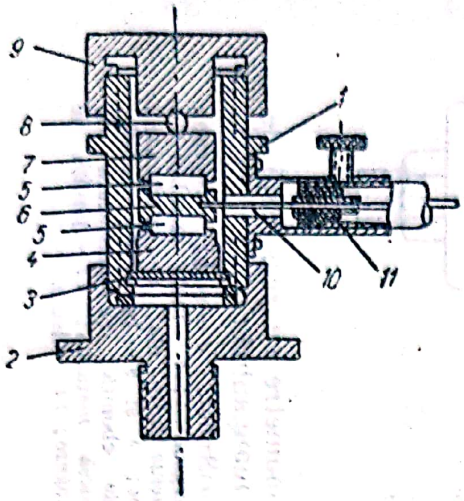


Fig. 37. Celula de măsură a pirometrului piezoelectric:

1 — corpul celulei; *2* — capacul inferior; *3* — membrană metalică; *4* — bridă inferioară *5* — plăci de cuarț; *6* — disc intermediar de oțel; *7* — bridă superioară; *8* — bilă de centrare; *9* — capac superior; *10* — conductor; *11* — bucșă de chihlimbar.

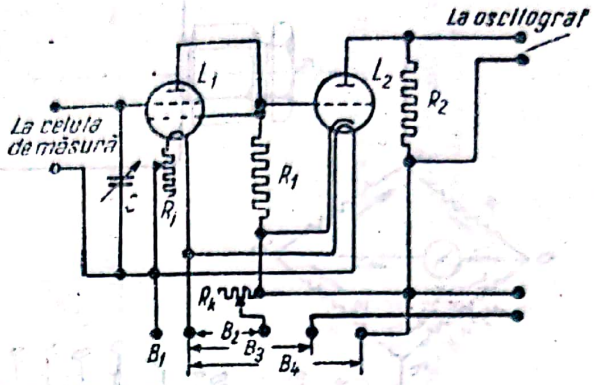


Fig. 38. Schema aparatului de măsură pentru manometrul piezoelectric:

L_1, L_2 — lămpi electronice; B_1 — bateria de filament; B_2 — bateria anodică a primei lămpi; B_3 — tensiune de compensare; B_4 — bateria anodică a lămpii a doua; C — condensator variabil; R_1 și R_2 — rezistențe anodice; R_1 — reostatul filamentelor; R_k — reostat de compensare.

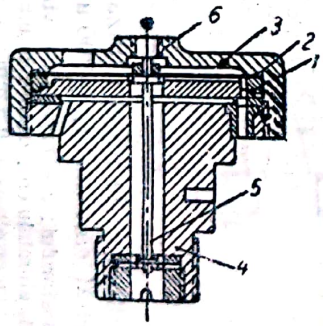


Fig. 39. Manometru capacitativ:

1 — placa izolată a condensatorului; *2* — membrană elastică; *3* — inel de strângere; *4* — corpul manometrului; *5* — tijă de legătură; *6* — filet pentru limitatorul de cursă.

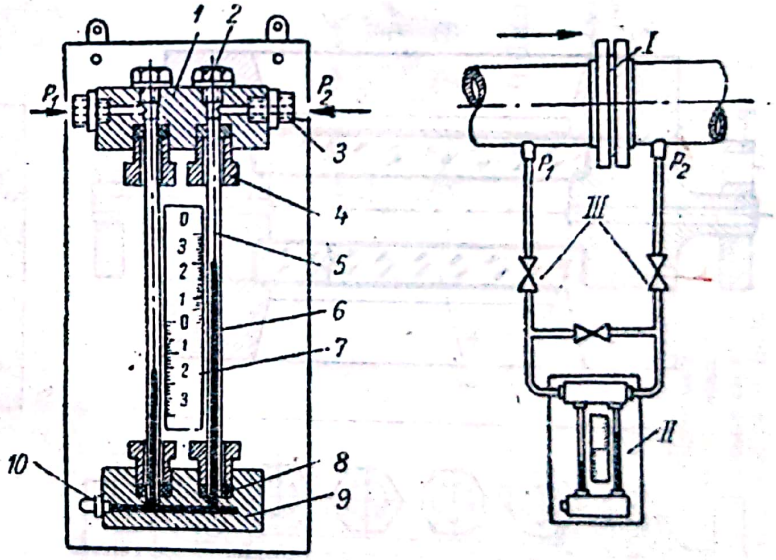


Fig. 40. Debitmetru cu diafragmă și manometru diferențial:

I — diafragmă; *II* — manometru diferențial; *III* — ventile de închidere.

1 — armătură superioară; *2* — piuliță; *3* — racord; *4* — piuliţele presetupel; *5* — tub de sticlă; *6* — mercur; *7* — scală; *8* — garnitură de etanșare; *9* — armătură inferioară *10* — dop.

Pentru măsurarea debitelor se utilizează flanșe de măsură, în combinație cu manometre diferențiale. Singura deosebire față de aparatura pentru presiunile normale, constă în construcția masivă și în blindarea obligatorie a tuburilor de nivel. In fig. 40 este schițat un asemenea dispozitiv.

Un dispozitiv ingenios de numărat picăturile este schițat în fig. 41.

Pentru măsurarea temperaturilor se utilizează termometre sau pirometre în teci de protecție. Grosimea pereților tecilor de protecție se calculează după formulele (3) și (4).

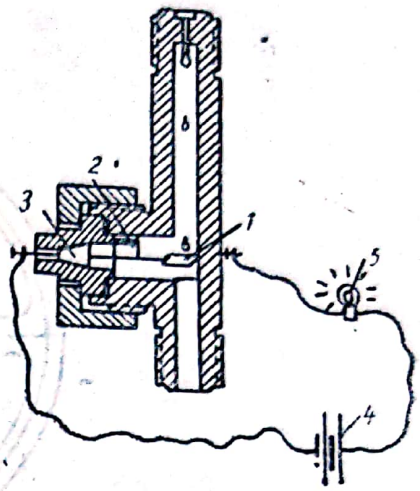


Fig. 41. Debitmetru picător. Construcția Institutului de presiuni înalte:
1 — placă; 2 — contact; 3 — bornă de trecere; 4 — acumulator; 5 — bec sau contor de contacte.

3. Pompe și compresoare

Pentru presiuni până la 1 000 at, pentru gaze, se utilizează compresoare cu mai multe trepte, de construcție normală.

Numărul de trepte este în funcție de presiunea finală, raportul de comprimare pe treaptă fiind, deobicei, între 2,5 și 6. Presiunea maximă pentru care au fost construite compresoare cu piston este de 2 000 at.

Peste această presiune se utilizează fie hipercompresoare cu o singură treaptă, care aspiră sub 1 000 at și refulează sub 6 000 at, fie multiplicatoare hidraulice.

O atenție deosebită trebue dată supapelor de aspirație și refulare. Ele trebue să aibe o inerție cât mai mică, iar construcția lor trebue să permită reducerea la minimum a spațiului mort.

Reglarea debitului se face fie prin strangulare în conducta de aspirație, fie prin limitarea cursei supapelor

Pompele pentru lichide se construesc tot pe principiul pompelor cu piston. Și în acest caz supapele trebue bine studiate, pentru a reduce la minimum pierderile prin ele. Pentru a reduce și mai mult aceste pierderi, se obișnuește să se monteze supapele în cascadă, câte două sau trei în serie, atât în conducta de aspirație, cât și în conducta de refulare.

Ventilele trebue astfel montate, încât să fie ușor accesibile și ușor de înlocuit și de curățit.

Reglarea debitului se face fie prin modificarea numărului de curse pe minut, fie prin variația lungimii cursei.

In fig. 42—46, sunt reprezentate câteva tipuri de compresoare și pompe.

EXEMPLU DE CALCUL

Să se calculeze o autoclavă de laborator cu următoarele caracteristice:
— presiunea de lucru $p = 200$ kgf/cm²;
— temperatura de lucru $t = 100°C$;
— volumul $V = 2l$.

Autoclava va fi prevăzută cu capac plan și cu etanșare cu garnitură plană de cupru (fig. 9, *V*). Schița autoclavei este reprezentată în fig. 47, cu notațiile respective.

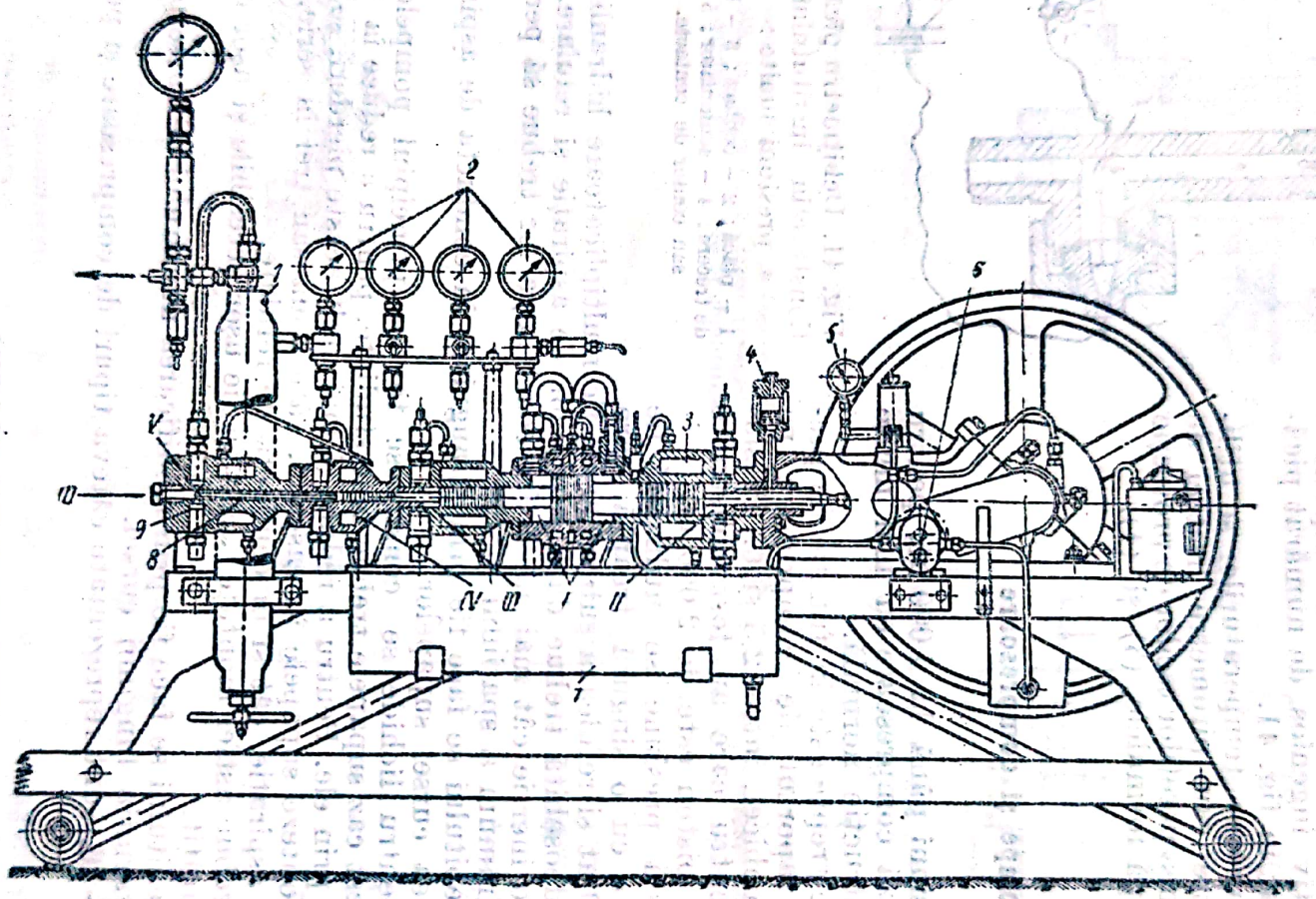


Fig. 42. Compresor de laborator pentru presiunea de 1 000 at, debit 8—10 m³ N/h (n=250—300 rot/min): *I*—*V*—trepte de comprimare:

1 — separator de ulei; *2* — manometrele treptelor; *3* — răcire cu apă; *4* — ungerea presetupei; *5* — manometru pentru ulei; *6* — pompă de ulei; *7* — baie pentru răcirea între trepte; *8* — inele din metal alb; *9* — bucșă de bronz; *10* — bulon de presare a presetupei.

Scanned with OKEN Scanner

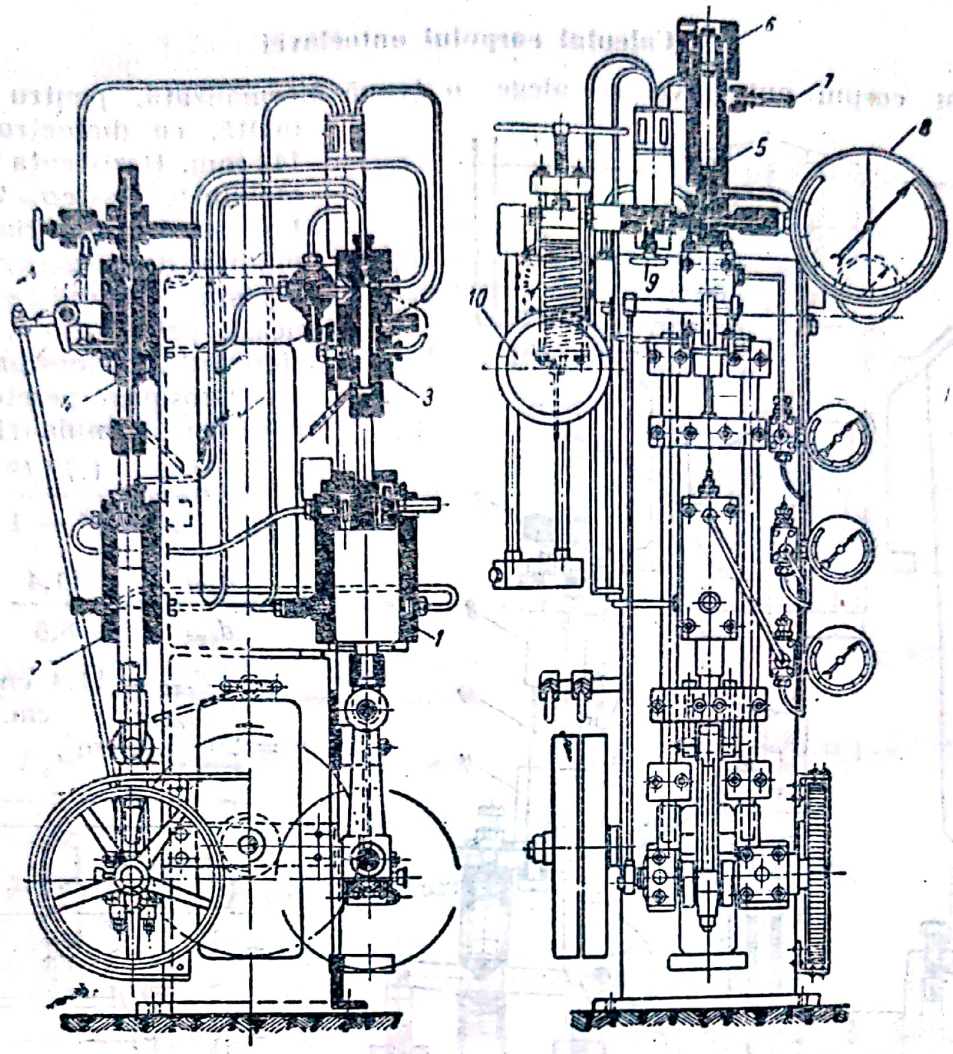


Fig. 43. Compresor pentru presiuni până la 4 000 at:

1, 2, 3 şi 4 — cilindrii treptelor I, II, III, IV; *5* — vas de reacţie; *6* — capul reactorului; *7* — tub de siguranţă; *8* — manometre; *9* — robinet; *10* — manometru cu piston.

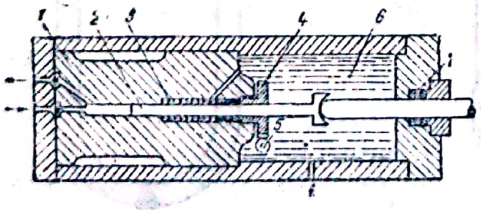


Fig. 44. Hipercompresor pentru 5 000 at şi 30 m^3N/h:

1 — corpul cilindrului; *2* şi *3* — supape; *4* — ungător de înaltă presiune; *5* — manta de răcire; *6* — dispozitivul de antrenare bielă-manivelă.

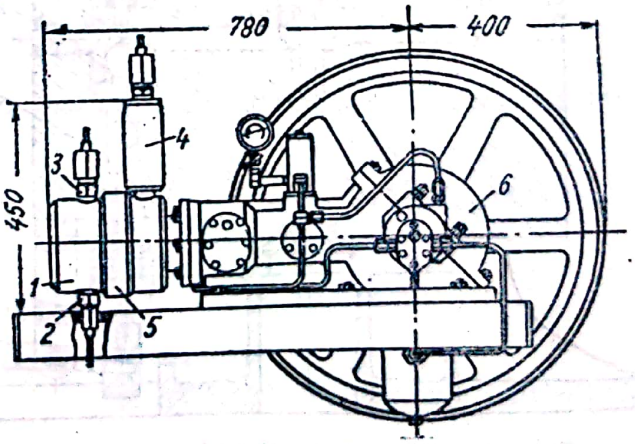


Fig. 45. Schema unui hipercompresor cu o singură treaptă (300—3 500 at):

1 — cilindru; *2* — piston cu diametrul de 15 mm; *3* — inele de bronz în formă de U; *4* — piuliţă de presare cu coroană dinţată; *5* — şurub elicoidal pentru strângerea presetupei; *6* — închidere hidraulică cu ulei sub 300 at; *7* — presetupă cu plumb şi grafit.

Calculul corpului autoclavei

Pentru corpul autoclavei se alege o țeavă normalizată, pentru presiune înaltă, cu diametrul exterior 114 mm. Rezistența la rupere a oțelului țevii este $\sigma = 40$ kgf/mm². La acest material, limita minimă de curgere este $\sigma_c = 24$ kgf/mm². Fundul se confecționează prin forjare, în formă sferică și se închide prin sudură.

Grosimea peretelui se verifică cu formula (1):

$$\sigma_a = p \frac{1{,}73\, k^2}{k^2 - 1},$$

$$k = \frac{d_{ext}}{d_{int}} = \frac{11{,}4}{8{,}6} = 1{,}325,$$

$d_{ext} = 11{,}4$ cm.
$d_{int} = 8{,}6$ cm,
$p = 200$ kgf/cm²,

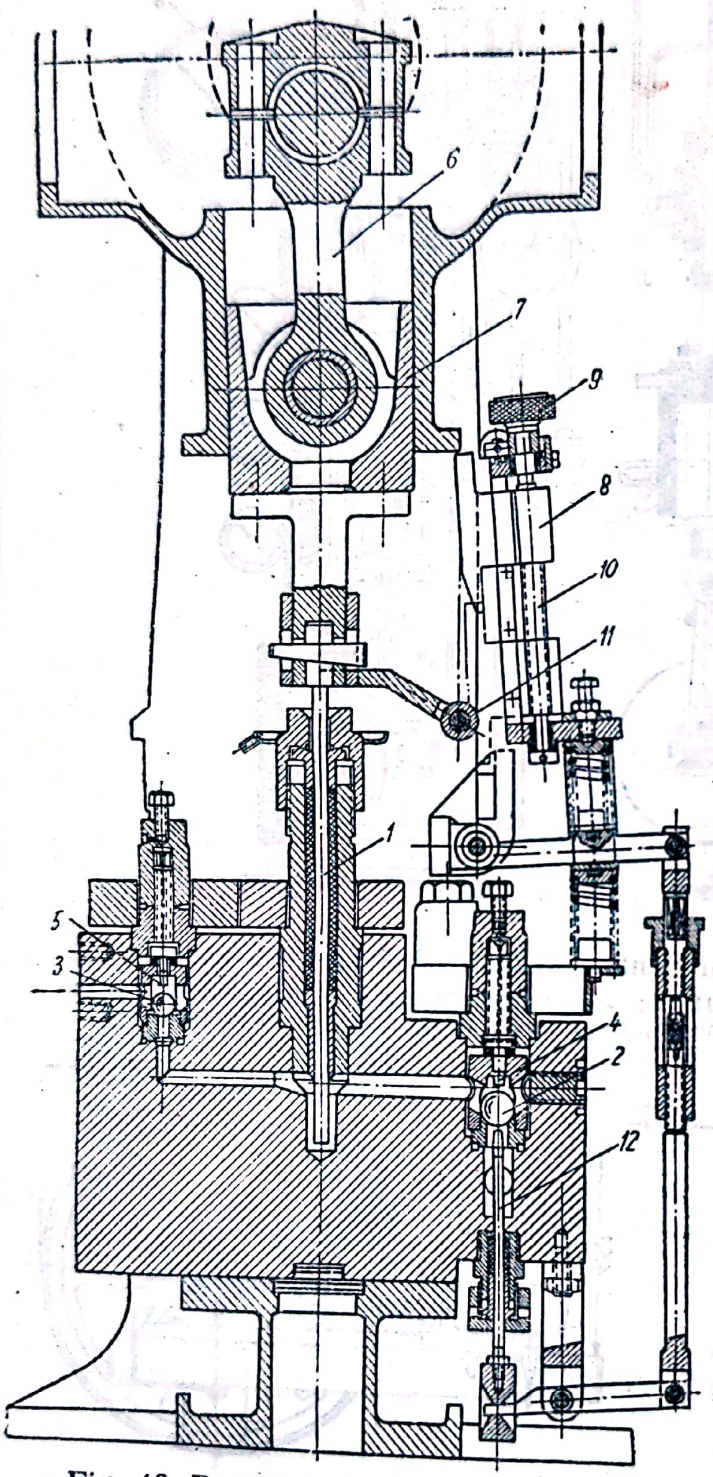


Fig. 46. Pompă de lichide, cu reglarea debitului prin suspendarea supapei de aspirație ($p = 700$ at):
1 — plunger; *2* și *3* — supape; *4* și *5* — limitator de cursă; *6* — bielă; *7* — cap de cruce; *8* — glisieră; *9* și *10* — șurub de reglat debitul; *11* — rolă de comandă; *12* — tijă regloare de debit

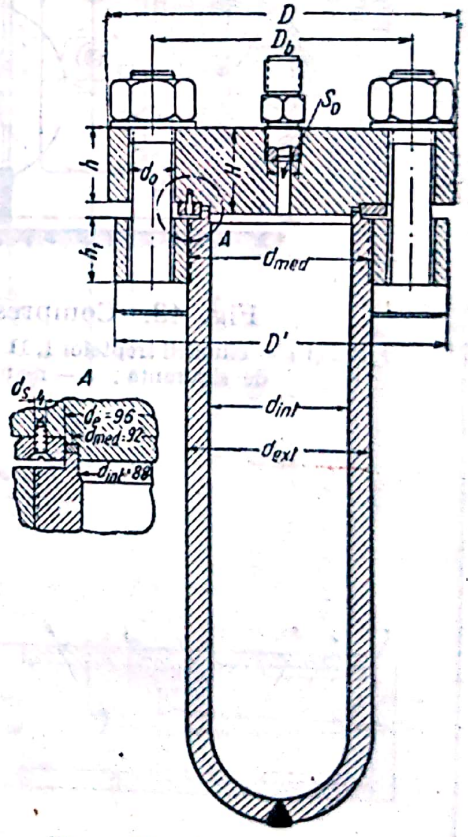


Fig. 47. Autoclavă de laborator. Dimensionare.

$$\sigma_a = 200\,\frac{1{,}73\cdot(1{,}325)^2}{(1{,}325)^2-1} = 200\,\frac{1{,}73\cdot 1{,}76}{1{,}76-1} = 802\ \text{kgf/cm}^2,$$

$$\sigma_a = \frac{\sigma_c}{n_s} \qquad n_s = \frac{2\,400}{802} = 2{,}99 \cong 3.$$

Factorul de siguranţă $n_s = 3$ asigură o acoperire suficientă şi pentru coroziune.

Fundul fiind sferic, nu se mai calculează, deoarece tensiunea în semisferă este mai mică.

Lungimea autoclavei se calculează cu formula:

$$L = \frac{4\left(V - \frac{\pi\, d^3_{int}}{2\cdot 6}\right)}{\pi\, D^2_{int}} = \frac{4\left(2\,000 - \frac{\pi\cdot 8{,}6^3}{2\cdot 6}\right)}{\pi\cdot 8{,}6^2} = 31{,}55\ \text{cm} \cong 320\ \text{mm}.$$

Calculul dispozitivului de etanşare

Se alege un inel de cupru recopt, cu secţiunea 4 × 3 mm. Sarcina totală asupra buloanelor şi a capacului, P, se calculează cu formula (14):

$$P = P_1 + P_2 = \frac{\pi}{4}\, d^2_{med}\, p + 2b\pi\, d_{med}\, q = \frac{\pi}{4}\, 9{,}2^2\cdot 200 + (2\cdot 0{,}1\cdot\pi\cdot 9{,}2\cdot 980)$$

$d_{med} = 9{,}2$

$b = \frac{0{,}4}{4} = 0{,}1$ (tabela 5, cazul 5)

$q = 980\ \text{kgf/cm}^2$ (tabela 4).

$P = 13\,300 + 5\,700 = 19\,000\ \text{kgf},$

Rezistenţa inelului de limitare se calculează în ipoteza că presiunea se transmite hidrostatic, prin intermediul inelului de etanşare de aramă, asupra inelului de limitare. Comprimarea maximă asupra inelului de etanşare se desvoltă atunci când autoclava nu are presiune:

$$\sigma_{max} = \frac{P\cdot 4}{\pi\,(d^2_{ext} - d^2_{int})} = \frac{19\,000\cdot 4}{\pi\,(9{,}6^2 - 8{,}8^2)} = 1\,636 \cong 1\,640\ \text{kgf/cm}^2.$$

Tensiunea de întindere σ în secţiunea minimă (cea care cuprinde două şuruburi de fixare cu $d_s = 0{,}4$ mm) este:

$$\sigma = \frac{\sigma_{max}\, d_{ext}\, h_g}{(d_g - d_{ext} - 2d_s)\, h_i} = \frac{1\,640\cdot 9{,}6\cdot 0{,}3}{(12{,}6 - 9{,}6 - 2\cdot 0{,}4)\, 0{,}5} = 4\,300\ \text{kgf/cm}^2$$

în care:

d_g este diametrul exterior al inelului de limitare = 12,6 cm;

h_g — înălţimea garniturii = 0,3 cm;

h_i — înălţimea inelului de limitare = 0,5 cm;

Construind inelul dintr'un oţel cu $\sigma_c = 9\,000$ kgf / cm², rezultă un coeficient de siguranţă n_s:

$$n_s = \frac{9\,000}{4\,300} = 2{,}1.$$

Rezerva este suficientă, deoarece nu tot efortul de etanşare se transmite pe inel.

Scanned with OKEN Scanner

Calculul buloanelor

Se alege un număr de 4 buloane ($n = 4$) din oțel crom-nichel cu $\sigma_c = 6\,000$ kgf/cm² și un coeficient de siguranță $n_s = 4$.

Secțiunea bulonului se calculează cu formula (27):

$$A = k\frac{P}{n\,\sigma_k} = 1{,}1\,\frac{19\,000}{4 \cdot 1\,500} = 3{,}49 \text{ cm}^2,$$

$$k = 1{,}1$$

$$\sigma_k = \frac{\sigma_c}{n_s} = \frac{6\,000}{4} = 1\,500 \text{ kgf/cm}^2.$$

Diametrul buloanelor:

$$d_b = \sqrt{\frac{4A}{\pi}} = \sqrt{\frac{4 \cdot 3{,}49}{\pi}} = 2{,}21 \text{ cm} \cong 2{,}3 \text{ cm}.$$

Capetele buloanelor se fac rotunde și se taie pe partea autoclavei pentru a împiedeca răsucirea lor. Se aleg buloane cu filet în țoli pentru țevi de 3/4", care au un diametru exterior de 24,12 mm.

Calculul capacului

Diametrul circumferinței buloanelor se alege cât mai mic posibil din punct de vedere constructiv. In cazul acesta se lasă un joc de 3 mm între marginea exterioară a inelului de limitare și circumferința găurii. In acest caz:

$$D_b = 12{,}6 + 2{,}4 + 0{,}6 = 15{,}6 \text{ cm}.$$

Grosimea capacului, în dreptul buloanelor, se calculează cu formula (17):

$$h = \sqrt{\frac{3\,P\,(D_b - d_{med})}{\pi\,d_{med}\,\sigma_a}} = \sqrt{\frac{3 \cdot 19\,000\,(15{,}6 - 9{,}2)}{\pi \cdot 9{,}2 \cdot 900}} = 3{,}55 \text{ cm} \cong 36 \text{ mm},$$

$\sigma_a = \dfrac{2\,700}{3} = 900$ kgf/cm² (ca material de construcție pentru capac s'a ales oțel 30).

Tensiunea la încovoiere în plan diametral se verifică cu formula (15):

$$\sigma_a = \frac{3\left[\left(D_b - \frac{2}{3}d_{med}\right)P_1 + (D_b - d_{med})\,P_2\right]}{\pi\,[(d_{int} - C_0)\,H^2 + (D_1 - d_{int} - 2d_0)\,h^2]} =$$

$$= \frac{3\left[\left(15{,}6 - \frac{2}{3} \cdot 9{,}2\right)13\,300 + \; + (15{,}6 - 9{,}2) \cdot 5\,700\right]}{\pi\,[(8{,}8 - 2) \cdot 4{,}3^2 + (21 - 8{,}8 - 2 \cdot 2{,}8)\,3{,}6^2]} = 735 \text{ kgf/cm}^2,$$

în care:

C_0 este gaura din capac = 2 cm;
D_1 — diametrul total al capacului (dimensionat constructiv) = 21 cm;
$H = h + 0{,}7 = 3{,}6 + 0{,}7 = 4{,}3$ cm (dimensionat constructiv);
$d_0 = 2{,}8$ cm.

Scanned with OKEN Scanner

Calculul flanșei

Grosimea flanșei se calculează cu formula (22):

$$h_f = \sqrt{\frac{3\,P\,(D_b - d_{med})}{\pi\,(D - d_{med} - 2\,d_0)\,(\sigma_a)}} = \sqrt{\frac{3 \cdot 19\,000\,(15{,}6 - 11{,}15)}{\pi\,(20 - 11{,}15 - 2 \cdot 2{,}8)\,(900)}} = 5{,}26 \cong 5{,}3 \text{ cm.}$$

în care:

d_{med} este diametrul mediu al filetului, în țoli, pentru țevi de 4″, ales pentru corp = 11,15 cm;

D — diametrul flanșei (dimensionat constructiv) = 20 cm.

Tensiunea la încovoiere, în filet, se calculează cu formula (23):

$$\sigma = k\frac{P}{ld_1} = 0{,}88 \cdot \frac{19\,000}{5{,}3 \cdot 11{,}3} = 280 \text{ kgf/cm}^2,$$

în care:

$l = h_f$ este lungimea de înșurubare al filetului = 5,3 cm;

d_1 — diametrul exterior al filetului = 11,3 cm;

$k = 0{,}88$.

Valoarea tensiunii este admisibilă.

Verificarea filetului la strivire se face cu formula (24):

$$\sigma_{str} = \frac{4P}{(d_1^2 - d_2^2)z} = \frac{4 \cdot 19\,000}{(11{,}3^2 - 11{,}01^2)\,28} = 129 \text{ kgf/cm}^2,$$

în care:

d_0 este diametrul interior al filetului = 11,01 cm;

z — numărul de pasuri = 28.

TEHNICA SECURITĂȚII LA APARATE DE PRESIUNE INALTĂ

Inafara normelor obișnuite de tehnică a securității, în cazul aparaturii de presiune înaltă trebue să se țină seamă și de următoarele condiții:

1. Toate aparatele care lucrează sub presiune, noi instalate sau la care s'au executat reparații capitale, trebue, înainte de a fi puse în funcțiune, să fie supuse unei probe hidraulice și pneumatice în conformitate cu regulile stabilite de D. G. M. Inspectoratul general de cazane.

Aparatele trebue supuse, deasemenea, unor verificări periodice, al căror rezultat se trece în condica specială a aparaturii.

2. In cazul unor defectări care pot provoca avarii, instalația trebue oprită imediat, iar defectele reparate.

3. La demontarea aparatelor, mașinilor sau conductelor trebue să se respecte următoarele măsuri: micșorarea presiunii până la 0, verificarea lipsei de presiune după manometru, slăbirea gradată și uniformă a buloanelor, etc.

4. Pentru inspectarea și verificarea mașinilor și a aparatelor se permite folosirea lămpilor electrice cu becuri de cel mult 24 V. Becurile trebue să fie prevăzute cu globuri de siguranță, iar cablul trebue să fie blindat și pus la pământ.

5. Aparatele și mașinile trebue să fie înzestrate cu instrumente de măsură ca: manometru, termometru, indicator de nivel al lichidului, etc. Trebue prevăzute, deasemenea, dispozitive de siguranță care să evite posibilitatea creșterii presiunii în aparatură peste valoarea maximă admisă pentru aparat.

Scanned with OKEN Scanner

6. Toate manometrele trebue să fie în perfectă stare, purtând plomba Comisiei de verificare și să fie verificate cel puțin odată pe an. Manometrele trebue să fie dublate cu manometre de control care se conectează periodic pentru a verifica manometrele de lucru. In cazul când se observă abateri, manometrul trebue imediat schimbat.

7. Manometrele trebue protejate contra pericolului de explozie prin ruperea burdonului. Pentru aceasta, la instalațiile până la 100 at, geamurile trebue protejate cu plasă de sârmă sau confecționate din sticlă incasabilă. Pentru presiuni mai mari, manometrele trebue așezate după apărător, iar citirea lor se va face prin dispozitive de citire la distanță, ca : logometre, periscoape, sau sisteme cu oglinzi.

8. Toată aparatura, cum și ventilele de siguranță, trebue legate la pământ pentru a evita efectul Armstrong. Dacă gazul care conține un lichid sub formă de picături fixe sau particule solide trece cu o viteză mare pe lângă un obiect metalic izolat, acesta din urmă se încarcă cu electricitate, care poate să producă o scânteie capabilă să aprindă gazul.

9. Nu se permite răcirea bruscă și destinderea bruscă a presiunii din aparatele cu presiune înaltă. Aparatele trebue răcite până la temperatura normală, în cel mai rău caz cu un curent de aer rece, iar presiunea trebue destinsă treptat. Aceasta, pentru a evita tensiuni termice în corpul aparatului și pentru a evita degajarea bruscă a gazelor din porozitățile pereților aparatului.

10. Aparatele de presiune înaltă trebue prevăzute cu două ventile de siguranță sau mai bine cu disc de ruptură. Discul de ruptură trebue controlat periodic, pentru a evita subțierea lui prin coroziune. Ventilele de siguranță și discurile de ruptură trebue prevăzute cu conducte largi, pentru evacuarea gazelor în afara atelierelor de lucru.

11. Trebue acordată o deosebită atenție în cazul lucrului cu oxid de carbon. Deasemenea, trebue ținut seamă, în cazul închiderilor cu mercur, că la presiune înaltă acesta dă amalgame și cu fierul.

12. La evacuarea catalizatorilor de praf de nichel sau fier, trebue ținut seama că aceste materiale sunt piroforice.

13. Aparatura de presiune înaltă lucrând la temperatură înaltă trebue să fie așezată în camere speciale, cu pereți groși și acoperiș subțire. Aceasta, pentru ca în caz de explozie dirijarea suflului să se facă în sus. Toate comenzile și citirile instrumentelor de control trebue să se facă din afara camerii. Operatorii nu vor intra în camera de presiune înaltă în timpul funcționării.

14. Materialul de construcție al aparaturii de presiune înaltă trebue să fie cercetat înainte, atât din punct de vedere chimic, cât și al rezistențelor mecanice. Rezultatele se consemnează într'un proces verbal care însoțește aparatura.

XXXII. CATALIZA

CINETICA DE REACȚIE

Introducere

Reacțiile chimice decurg cu viteze definite, care depind de temperatură, de radiații, de prezența unui catalizator sau unui inhibitor și de concentrația reactanților. Multe reacții decurg cu o viteză atât de mare, încât, practic, se

pot considera ca instantanee — de exemplu neutralizarea unui acid tare cu o bază tare — iar altele, cu o viteză atât de mică la temperatura ordinară, încât, timp foarte îndelungat, nu se observă o modificare de concentraţie, — de exemplu amestecul hidrogen-oxigen.

Intre aceste două extreme se găsesc, însă, nenumărate reacţii între substanţe anorganice şi organice, care decurg cu viteze măsurabile la temperaturi care pot fi obţinute uşor în laborator şi pe cale industrială.

In general, experienţa arată că reacţiile între substanţe polare sau ionizate sunt instantanee, iar cele în care unul sau mai mulţi reactanţi sunt nepolari, decurg cu o viteză măsurabilă.

Cele mai multe dintre reacţiile „lente" au un caracter catalitic, şi astfel, studiul vitezei de reacţie este în legătură cu studiul catalizei.

Cinetica de reacţie studiază viteza de reacţie şi influenţa condiţiilor de reacţie asupra vitezei de reacţie.

Importanţa cineticei de reacţie este în legătură atât cu problema de bază în tehnica chimică a dimensionării reactorului, cât şi cu importante probleme teoretice ale mecanismului de reacţie. Cum se ştie, termodinamica chimică dă numai posibilitatea de calcul al randamentului maxim al unei reacţii chimice, fără a da vreo informaţie asupra timpului de contact între reactanţi, pentru atingerea acestui randament maxim (echilibrul chimic); rezolvarea acestei probleme nu se poate face decât pe baza studiului cinetic al reacţiei chimice (v. Man. Ing. Chim., vol. II, p. 1650—1673, Ed. Tehnică, 1952).

Mecanismul unei reacţii chimice implică cunoaşterea următoarelor probleme: natura particulelor care reacţionează, ordinea în care reacţionează, natura atomilor care îşi schimbă poziţia şi natura legăturii chimice în timpul acestei interacţiuni. Metoda generală de rezolvare a acestor probleme constă în cunoaşterea variaţiei vitezei de reacţie în funcţie de timp, concentraţie şi de temperatură.

Cele mai recente cercetări asupra cineticei de reacţie sunt dirijate în următoarele scopuri: cunoaşterea schimbărilor speciale în legăturile interatomice şi a reacţiilor care au loc între complecşii formaţi temporar de moleculele care reacţionează.

Rezolvarea acestor probleme duce la clarificarea mecanismului activării moleculei; în acelaşi scop serveşte şi studiul reacţiei dintre temperatura şi viteza de reacţie.

2. Clasificarea reacţiilor chimice

a) O mare parte dintre reacţiile chimice se studiază sau se aplică industrial în sistem omogen, toţi reactanţii constituind aceeaşi fază; alte reacţii se produc la interfaţa dintre două faze. Din acest punct de vedere al sistemului de reacţie, reacţiile pot fi clasificate în *reacţii omogene* şi în *reacţii eterogene*. In multe cazuri, această clasificare trebue făcută numai cu anumite precizări: de exemplu, pe suprafeţele catalitice, reacţiile sunt omogene în fluid, şi eterogene pe suprafaţa de contact. In unele cazuri, chiar pereţii reactorului exercită efecte catalitice, astfel încât viteza reacţiilor presupuse omogene variază, de fapt, cu raportul suprafaţă/volum al reactorului.

b) Din punctul de vedere al realizării practice, reacţiile pot fi clasificate în reacţii care se produc în *sistem static* sau *discontinuu* (autoclave, cuptoare, etc.) şi în reacţii care se produc în *sistem dinamic* sau *continuu* (reactori dinamici).

Reacţiile pot fi conduse *isoterm, adiabatic, la presiune sau la volum constant.*

c) Viteza de reacție fiind proporțională cu concentrația reactanților, viteza scade în timp, deoarece concentrația reactanților scade; viteza de reacție poate fi reprezentată schematic printr'o curbă asemănătoare cu cea din fig. 1.

Reacția chimică nu poate fi caracterizată, deci, prin valoarea vitezei de reacție, care diferă dela un moment la altul.

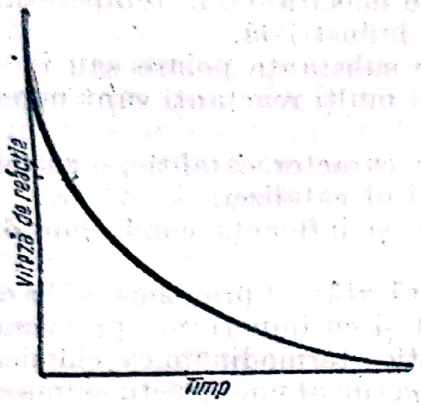


Fig. 1. Variația vitezei de reacție cu timpul.

Se obișnuește să se împartă reacțiile în clase determinate de *molecularitatea reacției*, adică de numărul de atomi sau de molecule care iau parte la reacția chimică, sau de *ordinul de reacție*, adică de numărul de atomi sau de molecule a căror concentrație determină valoarea vitezei de reacție, adică, cu alte cuvinte, determină cinetica reacției.

Aceste două criterii de împărțire a reacțiilor chimice nu sunt identice: în unele cazuri molecularitatea reacției reprezintă ordinul de reacție.

d) Trebue să se remarce că, în general, reacțiile chimice nu au un mecanism simplu: din această cauză, reacțiile chimice („lente") trebue împărțite în două categorii: *reacții izolate* și *reacții simultane*.

In reacțiile izolate intervine o singură reacție, fără nicio complicație a reacțiilor secundare, pe când reacțiile întâlnite în tehnică cuprind și reacții secundare, de exemplu reacțiile inverse și succesive, cum se va arăta mai jos.

3. Reacții chimice omogene în sistem static

Reacții izolate

In general, ecuația chimică:

$$aA + bB + cC + \ldots \rightarrow lL + mM + \ldots$$

indică apariția simultană a produșilor L, M, etc., prin combinarea reactanților A, B, C, etc.

Expresia vitezei de reacție este:

$$r = k a_A^a a_B^b a_C^c \qquad (1)$$

în termeni de activități (v. Man. Ing. Chim., vol. II, p. 1649). Aceasta este o expresie valabilă numai în cazul când volumul sistemului rămâne constant.

Conform celor de mai sus:

— ordinul de reacție $\nu = a + b + c$ (din ecuația 1);

— molecularitatea reacției = numărul minim de molecule care se combină din ecuația chimică;

In ecuația (1) a, b, c, etc. se prezintă numărul speciilor moleculare care se combină simultan și care nu corespund, în mod necesar, cu proporțiile stoechiometrice. Astfel, reacția:

$$H_2 + J_2 \rightarrow 2\,HJ$$

este de ordinul 2 și de molecularitatea 2, pe când reacția:

$$H_2 + D_2 \rightarrow 2\,HD$$

este bimoleculară, dar de ordinul 1,5 (din studiul cinetic).

Scanned with OKEN Scanner

In general, ordinul de reacţie este mai mic decât 3. Constanta de proporţionalitate k se numeşte viteza de reacţie specifică sau *constanta de viteză.*

In toate raţionamentele care urmează se va considera că *temperatura este constantă.*

Reacţii de ordinul I:

$$\ldots A \rightarrow L \ldots$$

In acest caz viteza de reacţie este:

$$r = ka_A \tag{2}$$

şi deci:

$$r = k\gamma_A x_A = k\gamma_A \frac{n_A}{nt} \tag{3}$$

unde:

γ_A este coeficientul de activitate al componentului A (fracţie molară);
n_A — numărul de moli de component A;
n_t — numărul total de moli.

Pentru reacţii în fază gazoasă (amestec ideal de gaze):

$$Q_A = \pi \Phi_A x_A = \pi \Phi_A \left(\frac{n_A}{n_t} \right) \tag{4}$$

şi

$$\pi = \frac{z_m n_t RT}{V}. \tag{5}$$

Astfel:

$$\frac{k \Phi_A n_A \pi}{n_t} = \frac{k \Phi_A z_m RT n_A}{V}. \tag{6}$$

In aceste relaţii,

Φ_A este coeficientul de activitate (presiuni parţiale);
π — presiunea totală;
z_m — coeficientul de compresibilitate al amestecului.
R — constanta gazelor;
T_V — temperatura, în °K;
V — volumul total.

Pentru gazele ideale, Φ_A şi $z_m = 1$:

$$r^* = \frac{k n_A \pi^*}{n_t} = k p_A^* = \frac{kRTn_A}{V^*}, \tag{7}$$

p_A^* fiind presiunea parţială a componentului A. Astericul reprezintă cazul amestecului ideal de gaze ideale.

Intr'o reacţie realizată în reactor static:

$$r = -\frac{dn_A}{Vdt}, \tag{8}$$

t fiind timpul; deci:

$$-\frac{dn_A}{dt} = kRTn_A$$

care, prin integrare, dă :

$$\ln \frac{n_{A^0}}{n_A} = kRTt,$$

n_{A^0} fiind numărul de moli de component A la $t = 0$.

Reacţii de ordinul II. $A + B \rightarrow L \ldots$

Ecuaţia vitezei este :

$$r = k a_A a_B \tag{9}$$

sau :

$$r = \frac{k \gamma_A n_A \gamma_B n_B}{n_t^2}. \tag{10}$$

In cazul soluţiilor ideale de gaze :

$$r = \frac{k \Phi_A \Phi_B n_A n_B \pi^2}{n_t^2} = \frac{k \Phi_A \Phi_B (z_m RT)^2 n_A n_B}{V^2} \tag{11}$$

iar pentru gazele ideale, relaţia devine :

$$r^* = \frac{k n_A n_B (\pi^*)^2}{n_t^2} = k p_A^* p_B^* = \frac{k(RT)^2 n_A n_B}{V^2}. \tag{12}$$

Reacţii de ordinul III. $A + B + C \rightarrow L \ldots$

Ecuaţia vitezei este :

$$r = k a_A a_B a_C \tag{13}$$

sau :

$$r = \frac{k \gamma_A n_A \gamma_B n_B \gamma_C n_C}{n_t^3}. \tag{14}$$

Pentru reacţiile între gaze în amestec ideal :

$$r = \frac{k \Phi_A \Phi_B \Phi_C n_A n_B n_C \pi^3}{n_t^3} = \frac{k \Phi_A \Phi_B \Phi_C (z_m RT)^3 n_A n_B a_C}{V^3}. \tag{15}$$

Reacţiile omogene de ordin superior sunt improbabile.

Ecuaţiile indicate mai înainte sunt valabile pentru toate sistemele şi în toate condiţiile. Aceste ecuaţii, în termeni de activitate, trebue folosite în problemele tehnice în care condiţiile sunt variabile şi sistemele nu sunt ideale.

a) **Ecuaţiile de viteză în termeni de concentraţie.** Adeseori viteza de reacţie se exprimă în termeni de concentraţie :

$$r = k_c c_A^a c_B^b c_C^c \ldots, \tag{16}$$

unde :

$$c_A = \frac{n_A}{V}, \text{ etc.}$$

Pentru sisteme în care activitatea este egală cu unitatea când fracţia molară este egală cu unitatea :

$$r = k(\gamma_A c_A)^a \cdot (\gamma_B c_B)^b \cdot (\gamma_C c_C)^c \ldots (V_m)^{a+b+c\ldots}, \tag{17}$$

V_m fiind volumul molar mediu al sistemului care reacţionează.
Deci :

$$k_c = k(\gamma_A^a \gamma_B^b \gamma_C^c \ldots) V_m^{a+b+c\ldots} \tag{18}$$

Intr'un amestec ideal de gaze :

$$r = k(\Phi_A c_A)^a \cdot (\Phi_B c_B)^b \cdot (\Phi_C c_C)^c \ldots (z_m RT)^{a+b+c\ldots} \tag{19}$$

şi, deci :

$$k_c = k\Phi_A^a \Phi_B^b \Phi_C^c \ldots (z_m RT)^{a+b+c\ldots}. \tag{20}$$

In multe sisteme se poate admite cazul ideal ; deci :
γ, Φ, $z = 1$, şi ecuaţiile (2—20) capătă o formă simplă.

b) **Integrarea ecuaţiilor de viteză.** Ecuaţiile de viteză (1) şi (16) :

$$r = k a_A^a a_B^b a_C^c \ldots \text{ şi } r = k_c c_A^a c_B^b c_C^c \ldots$$

exprimă vitezele instantanee de reacţie pentru un interval de timp dt, în sistemele statice, şi pentru o variaţie infinitezimală dV_r a volumului reactorului, în sistemele dinamice. Viteza variază cu timpul, în reactorii statici, şi cu distanţa parcursă, în reactorii dinamici ; ecuaţiile de mai sus trebue integrate, aşa cum s'a făcut pentru ecuaţia de ordinul I, spre a calcula efectul într'un interval finit de timp (în reactorii statici) sau în funcţie de toate variabilele de reacţie (în reactori dinamici).

Integrarea ecuaţiilor de viteză a reacţiilor izolate în reactori statici. Conversia x_A este definită ca numărul de moli de substanţă A, transformaţi pe unitatea de masă a alimentării reactorului sau pe unitatea de masă a debitului de alimentare a reactorului. Prin definiţie,

$$n_A = n_{A^0} - x_A$$

şi, deci :

$$-dn_A = dx_A,$$

n_{A^0} şi n_A fiind numărul de moli de component A pe unitatea de masă, în sistemul reactant iniţial şi la timpul t.

Conform relaţiei de mai sus :

$$r = + \frac{dx_A}{V_c\, dt} \tag{21}$$

reprezintă numărul de moli de component A, transformaţi în unitatea de timp pe unitatea de volum a reactorului ; V_c se referă la volumul ocupat de unitatea de masă a sistemului care reacţionează.

Prin integrare rezultă timpul t, necesar obţinerii unei conversii x_A :

$$t = \int_{x}^{x_A} \frac{dx_A}{V_c r} \tag{22}$$

Reacţii de ordinul I. Reacţia inversă fiind neglijabilă:

$$t = \int_0^{x_A} \frac{dx_A n_t}{V_c k_c (n_{A^0} - x_A)} = \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{k_c' (n_{A^0} - x_A)}, \tag{23}$$

unde n_t este numărul total de moli pe unitatea de masă a sistemului care reacţionează $= \frac{V_c}{V_m}$, V_m fiind volumul molar.

Rezultă:

$$t = \frac{1}{k_c} \ln \frac{n_{A^0}}{n_{A^0} - x_A}. \tag{24}$$

Reacţii de ordinul II.

a) $2A \rightarrow lL + mM + \ldots$

Ecuaţia vitezei este:

$$r = k_c \left(\frac{n_A}{V_c}\right)^2. \tag{25}$$

Prin integrare se obţine:

$$t = \frac{V_c}{k_c n_{A^0}} \frac{x_A}{n_{A^0} - x_A}. \tag{26}$$

b) $A + B \rightarrow lL + mM + \ldots$

Ecuaţia vitezei este:

$$r = k_c \frac{n_A n_B}{V_c^2}. \tag{27}$$

Prin integrare se obţine:

$$t = \frac{V_c}{k_c (n_{A^0} - n_{B^0})} \ln \left[\frac{n_{B^0} (n_{A^0} - x_A)}{n_{A^0} (n_{B^0} - x_A)}\right], \tag{28}$$

Reacţii de ordinul III

a) $2A + B \rightarrow lL + mM + \ldots$

Ecuaţia vitezei este:

$$r = k_c \frac{n_A^2 n_B}{V_c^3}. \tag{29}$$

Prin integrare se obține :

$$t = \frac{V_c^2}{k_c\left(n_{B^0} - \frac{1}{2}n_{A^0}\right)}\left[\frac{x_A}{n_{A^0}(n_{A^0} - x_A)} + \frac{1}{n_{A^0} - 2n_{B^0}} \ln \frac{n_{A^0}\left(n_{B^0} - \frac{1}{2}x_A\right)}{n_{B^0}(n_{A^0} - x_A)}\right]. \quad (30)$$

b) $3A \rightarrow lL + mM + \ldots$

Ecuația vitezei este :

$$r = k_c \frac{n_A^3}{V_c^3}. \quad (31)$$

Prin integrare se obține :

$$t = \frac{V_c^2 x_A}{2 k_c n_A^2}\left[\frac{2n_{A^0} - x_A}{(n_{A^0} - x_A)^2}\right]. \quad (32)$$

c) $A + B + C \rightarrow lL + mM + \ldots$

Ecuația vitezei este :

$$r = k_c \frac{n_A n_B n_C}{V_c^3}. \quad (33)$$

Prin integrare se obține :

$$t = \frac{V_c^2}{k_c}\left[\frac{1}{AC} \ln \frac{n_{A^0}}{n_{A^0} - x_A} + \frac{1}{AB} \ln \frac{n_{B^0}}{n_{B^0} - x_A} + \frac{1}{BC} \ln \frac{n_{C^0}}{n_{C^0} - x_A}\right], \quad (34)$$

unde :

$$A = n_{B^0} - n_{A^0}\ ;\ B = n_{B^0} - n_{C^0}\ ;\ C = n_{C^0} - n_{A^0}.$$

Reacții pseudomonomoleculare și pseudobimoleculare. Multe reacții de ordinul întâi sunt monomoleculare ; există, totuși, reacții care satisfac ecuația de ordinul întâi, dar în reacție intervin două sau mai multe specii moleculare. Aceste reacții se numesc *reacții pseudomonomoleculare*. Un exemplu simplu este reacția dintre anhidridă acetică și alcoolul etilic în soluție diluată de anhidridă în alcool. In acest caz, relația (16) devine :

$$r = k_c c_{(CH_3CO)_2O} \cdot c^2_{C_2H_5OH};$$

dar, deoarece cantitatea de alcool consumată este neglijabilă față de cantitatea totală, $c_{C_2H_5OH}$ este practic constantă și, astfel, ecuația vitezei se poate scrie :

$$r = k_c' \cdot c_{(CH_3CO)_2O}.$$

Scanned with OKEN Scanner

Din punct de vedere cinetic, procesul este de ordinul întâi. Reacţii similare sunt : inversia zaharozei, saponificarea unui ester în soluţia apoasă a unui acid mineral, etc.

In mod analog cu reacţiile pseudomonomoleculare există câteva reacţii trimoleculare de ordinul al doilea ; ca exemplu poate servi esterificarea unui acid carboxilic, RCO_2H, disolvat într'un alcool, R'OH, moleculele de acid acţionând drept catalizator ; deci, ecuaţia vitezei reacţiei va fi :

$$r = k_c \cdot c_{RCO_2H} \cdot c_{R'OH} \cdot c_{RCO_2H}$$

şi, deoarece alcoolul este în exces, ecuaţia se reduce la :

$$r = k_c' \, c^2_{RCO_2H}.$$

Reacţii autocatalitice. In unele reacţii, unul dintre produsele reacţiei catalizează reacţia ; în acest caz, reacţia se numeşte *autocatalitică*. De exemplu, în hidroliza unui ester acetic, acidul acetic produs catalizează reacţia. Dacă c_{A^0} este concentraţia esterului şi c_{B^0} este concentraţia acidului la $t = 0$, x fiind cantitatea de ester hidrolizat la timpul t, ecuaţia vitezei este :

$$r = \frac{dx}{dt} = k_c (c_{A^0} - x)(c_{B^0} + x)$$

care, prin integrare, dă :

$$t = \frac{1}{k_c (c_{A^0} + c_{B^0})} \ln \frac{c_{A^0} (c_{B^0} + x)}{c_{B^0} (c_{A^0} - x)}$$

In cazul când catalizatorul prezent iniţial este diferit de cel produs de reacţie, ecuaţia vitezei devine :

$$r = \frac{dx}{dt} = k_1 (c_{A^0} - x) c_{B^0} + k_2 (c_{A^0} - x) x = (k_1 c_{B^0} + k_2 x)(c_{A^0} - x) ;$$

prin integrare, se obţine :

$$t = \frac{1}{k_1 c_{B^0} + k_2 c_{A^0}} \ln \frac{c_{A^0} (k_1 c_{B^0} + k_2 x)}{k_1 c_{B^0} (c_{A^0} - x)} .$$

Determinarea ordinului de reacţie

Pentru determinarea ordinului de reacţie se folosesc următoarele metode :

α) *Metoda integrării* constă în înlocuirea valorilor experimentale concentraţie — timp în ecuaţiile integrate ; ecuaţia prin care se obţine cea mai constantă valoare pentru constanta de viteză dă ordinul de reacţie.

β) *Metoda duratei de timp necesare complectării unei anumite fracţiuni a reacţiei* (timp de înjumătăţire, etc.) se bazează pe proporţionalitatea dintre această durată de timp τ şi $1/c_0^{\nu-1}$, c_0 fiind concentraţia iniţială a reactantului

și ν, ordinul de reacție. Dacă, în două determinări diferite, concentrațiile inițiale sunt c_0' și c_0'' și duratele corespunzătoare sunt τ_1 și τ_2,

$$\frac{\tau_1}{\tau_2} = \left(\frac{c_0''}{c_0'}\right)^{\nu-1}$$

și

$$\nu = 1 + \frac{\log \frac{\tau_1}{\tau_2}}{\log \frac{c_0''}{c_0'}}.$$

γ) *Metoda diferențială* se bazează pe ecuația vitezei:

$$r = -\frac{dc}{dt} = k_c c^{\nu}$$

unde c este concentrația la un moment dat; pentru două valori ale concentrațiilor se obține:

$$-\frac{dc_1}{dt} = k_c c_1^{\nu} \text{ și } -\frac{dc_2}{dt} = k_c c_2^{\nu}$$

și, prin logaritmare, se obține:

$$\nu = \frac{\log\left(-\frac{dc_1}{dt}\right) - \log\left(-\frac{dc_2}{dt}\right)}{\log c_1 - \log c_2},$$

relație independentă de modul de exprimare al concentrației.

In cazul când ecuația vitezei este de forma:

$$r = k_c c_A^{\nu_A} c_B^{\nu_B},$$

ν_A și ν_B fiind ordinul de reacție respectiv față de substanța A și B, ordinul de reacție $\nu = \nu_A + \nu_B$ se determină prin două experiențe, menținând pe c_B constant și apoi, prin două experiențe, menținând pe c_A constant. In calcule se folosește variația concentrației într'un interval finit de timp $\Delta c/\Delta t$ în loc de dc/dt: într'un procedeu mai exact se poate calcula tangenta la curba $c = f(t)$, la diferite valori ale concentrației.

δ) *Metoda izolării* constă în aplicarea uneia dintre metodele de mai sus, — toți componenții, afară de unul, fiind în exces — pentru determinarea ordinului de reacție față de substanța respectivă. O altă serie de determinări dă și ordinele de reacție față de ceilalți componenți; ordinul de reacție este $\nu = \nu_A + \nu_B + \nu_C + \ldots$ Această metodă, în general, dă rezultate sigure în cazul a doi componenți.

In cazul reacțiilor simultane, studiul cinetic se face determinând viteza de reacție prin diferențierea grafică a curbelor care reprezintă conversia în funcție de timp.

Reacţii simultane

Ecuaţiile de mai sus se referă la reacţii izolate, relativ simple şi directe, dar este necesar să se studieze şi cazul reacţiilor simultane (reversibile, consecutive, etc.).

Reacţiile de acest tip sunt des întâlnite în laborator şi în tehnică; numai rareori, reacţiile secundare pot fi neglijate faţă de importanţa reacţiei principale.

α) **Reacţii reversibile.** In cazul proceselor reversibile:

$$aA + bB + cC + \ldots \rightleftharpoons lL + mM + \ldots,$$

expresiile celor două viteze de reacţie, relative la sensul direct şi opus, sunt:

$$r' = k' a_A^a\, a_B^b\, a_C^c \ldots \text{ şi } r'' = k'' a_L^l\, a_M^m \ldots;$$

viteza de reacţie este:

$$r = r' - r'' = k' a_A^a\, a_B^b \ldots - k'' a_L^l\, a_M^m \ldots \tag{35}$$

La echilibru, $r = 0$:

$$\frac{a_L^l\, a_M^m \ldots}{a_A^a\, a_B^b \ldots} = \frac{k'}{k''} = K, \tag{36}$$

deci:

$$r = k'\left(a_A^a\, a_B^b \ldots - \frac{a_L^l\, a_M^m \ldots}{K} \right). \tag{37}$$

a) Reacţii reversibile de tipul $A \rightleftharpoons L$. Ecuaţia vitezei este:

$$r = \frac{dx}{dt} = \frac{k_c'}{V_c}\left(n_A - \frac{n_L}{K_c} \right). \tag{38}$$

Prin integrarea ecuaţiei vitezei se obţine:

$$t = \frac{V_c}{k_c'(k_c+1)} \ln \left[\frac{K_c\, n_{A^0} - n_{L^0}}{K_c\, n_{A^0} - n_{L^0} - (K_c+1)x_A} \right], \tag{39}$$

unde:

k_c' este constanta de viteză în termeni de concentraţie a reacţiei directe;

K_c — constanta de echilibru în termeni de concentraţie;

x_A — conversia la timpul t.

In funcţie de conversia maximă (de echilibru), x_e, ecuaţia vitezei de reacţie $A \rightleftharpoons L$ poate fi determinată ştiind că:

$$k_c' (c_{A^0} - x_e) = k_c'' x_e \tag{40}$$

şi, astfel:

$$r = \frac{dx}{dt} = k_c' (c_{A^0} - x) - \frac{k_c' x}{x_e}(c_{A^0} - x_e) = \frac{k_c' c_{A^0}}{x_e}(x_e - x)$$

Scanned with OKEN Scanner

a cărui integrare dă:

$$t = \frac{x_e}{k'_c c_{A^0}} \ln \frac{x_e}{x_e - x} \tag{41}$$

și, deoarece, din relația (40):

$$\frac{c_{A^0} k'_c}{x_e} = k'_c + k''_c \tag{42}$$

ecuația (41) devine:

$$t = \frac{1}{k'_c + k''_c} \ln \frac{x_e}{x_e - x}. \tag{43}$$

Pentru diferite tipuri de reacții reversibile se poate folosi ecuația generală:

$$t = \frac{V_c K_c}{k'_c} \left[\frac{1}{\sqrt{-q}} \ln \frac{(2cx_A + b - \sqrt{-q})(b + \sqrt{-q})}{(2cx_A + b + \sqrt{-q})(b - \sqrt{-q})} \right], \tag{44}$$

în care $q = 4ac - b^2 < 0$ și a, b, c sunt definite prin relații speciale fiecărui tip de reacție.

b) Reacția de tipul $A \rightleftarrows 2L$

$$a = V_c K_c n_{A^0} - n^2_{L^0},$$

$$b = -K_c V_c - 4 n_{L^0},$$

$$c = -4.$$

c) Reacția de tipul $A + B \rightleftarrows L$

$$a = K_c n_{A^0} n_{B^0} - V_c n_{L^0},$$

$$b = -K_c n_{B^0} - K_c n_{A^0} - V_c,$$

$$c = K_c.$$

d) Reacția de tipul $A \rightleftarrows L + M$

$$a = V_c K_c n_{A^0} - n_{L^0} n_{M^0},$$

$$b = -V_c K_c - n_{L^0} - n_{M^0},$$

$$c = -1.$$

e) Reacția de tipul $2A \rightleftarrows L$

$$a = K_c n^2_{A^0} - V_c n_{L^0},$$

$$b = -2 K_c n_{A^0} - \frac{V_c}{2},$$

$$c = K_c.$$

f) Reacția de tipul $A + B \rightleftharpoons L + M$

$$a = K_c n_{A^0} n_{B^0} - n_{L^0} n_{M^0},$$

$$b = -K_c n_{B^0} - K_c n_{A^0} - n_{L^0} - n_{M^0},$$

$$c = K_c - 1.$$

g) Reacția de tipul $A + B \rightleftharpoons 2L$

$$a = K_c n_{A^0} n_{B^0} - n_{L^0}^2,$$

$$b = -K_c n_{A^0} - K_c n_{B^0} - 4 n_{L^0},$$

$$c = K_c - 4.$$

h) Reacția de tipul $2A \rightleftharpoons L + M$

$$a = K_c n_{A^0} - n_{L^0} n_{M^0},$$

$$b = -2 K_c n_{A^0} - \frac{n_{L^0}}{2} - \frac{n_{M^0}}{2},$$

$$c = K_c - \frac{1}{4}.$$

i) Reacția de tipul $2A \rightleftharpoons 2L$

$$a = K_c n_{A^0}^2 - n_{L^0}^2,$$

$$b = -2 K_c n_{A^0} - 2 n_{L^0},$$

$$c = K_c - 1.$$

b) **Reacții consecutive.** In cazul unui șir de reacții consecutive:

$$A \xrightarrow{k_{c_1}} B \xrightarrow{k_{c_2}} C$$

cinetica reacției globale este influențată de reacția „lentă". In cazul când reacțiile intermediare decurg cu viteze de același ordin de mărime:

$$-\frac{dn_A}{dt} = k_{c_1} n_A, \tag{45}$$

$$-\frac{dn_B}{dt} = \frac{dn_A}{dt} + \frac{dn_C}{dt} = k_{c_2} n_B - k_{c_1} n_A, \tag{46}$$

$$\frac{dn_C}{dt} = k_{c_2} n_B, \tag{47}$$

n_A, n_B, n_C fiind numărul de moli de componenți A, B, C, pe unitatea de masă a sistemului de reacție în reactor.

Din relația (45) se deduce:

$$n_A = n_{A^0} e^{-k_{c_1} t} \tag{48}$$

și relația (46) devine :

$$-\frac{dn_B}{dt} = k_{c_2} n_B - k_{c_1} n_{A^0} e^{-k_{c_1} t} \tag{49}$$

a cărei soluție este :

$$n_B = \frac{n_{A^0} k_{c_1}}{k_{c_2} - k_{c_1}} \left(e^{-k_{c_1} t} - e^{-k_{c_2} t}\right). \tag{50}$$

Ecuațiile (48) și (50) permit calculul concentrațiilor lui A și B la timpul t; concentrația lui C este determinată de :

$$n_C = n_{A^0} - n_A - n_B. \tag{51}$$

Variația concentrațiilor componenților reacțiilor consecutive este reprezentată în fig. 2; concentrația componentului B trece printr'un maxim la timpul :

$$t_{max} = \frac{\ln \frac{k_{c_1}}{k_{c_2}}}{k_{c_1} - k_{c_2}}. \tag{52}$$

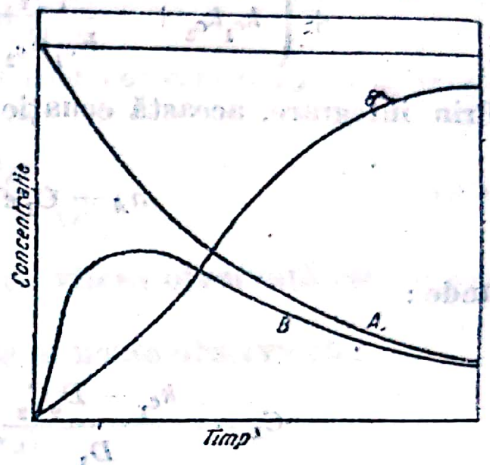


Fig. 2. Variația concentrațiilor componenților reacțiilor consecutive.

Valoarea concentrației maxime :

$$(n_B)_{max} = n_{A^0} \left(\frac{k_{c_2}}{k_{c_1}}\right)^{\frac{k_{c_2}}{k_{c_1} - k_{c_2}}}. \tag{53}$$

Pentru reacțiile consecutive reversibile de tipul :

$$A \rightleftharpoons B \rightleftharpoons C$$

ecuațiile vitezei devin :

$$-\frac{dn_A}{dt} = k_{c_1} \left(n_A - \frac{n_B}{K_{c_1}}\right) \tag{54}$$

$$-\frac{dn_B}{dt} = k_{c_2} \left(n_B - \frac{n_C}{K_{c_2}}\right) - k_{c_1} \left(n_A - \frac{n_B}{K_{c_1}}\right) =$$

$$= n_B \left(k_{c_2} + \frac{k_{c_1}}{K_{c_1}}\right) - \frac{n_C k_{c_2}}{K_{c_2}} - n_A k_{c_1}. \tag{55}$$

Prin derivare în raport cu t, relația (54) devine :

$$\frac{d^2 n_A}{dt^2} = -k_{c_1} \frac{dn_A}{dt} + \frac{k_{c_1}}{K_{c_1}} \frac{dn_B}{dt} \tag{56}$$

și, înlocuind relația (55) în relația (56), se obține :

$$\frac{d^2 n_A}{dt^2} = -k_{c_1} \frac{dn_A}{dt} - \frac{k_{c_1}}{K_{c_1}} \left(k_{c_2} + \frac{k_{c_1}}{K_{c_1}}\right) n_B +$$

$$+ \frac{k_{c_1} k_{c_2}}{K_{c_1} K_{c_2}} n_C + \frac{k_{c_1}^2}{K_{c_1}} n_A. \tag{57}$$

Deoarece :

$$n_C = n_{A^0} - n_B - n_A,$$

înlocuind în relaţia (55) valoarea lui n_C şi dn_A/dt din relaţia (54), se obţine :

$$\frac{d^2n_A}{dt^2} + \left(k_{c_1} + \frac{k_{c_1}}{K_{c_1}} + k_{c_2} + \frac{k_{c_2}}{K_{c_2}} \right) \frac{dn_A}{dt} +$$
$$+ \left(k_{c_1}k_{c_2} + \frac{k_{c_1}k_{c_2}}{K_{c_1}K_{c_2}} + \frac{k_{c_1}k_{c_2}}{K_{c_2}} \right) n_A - \frac{k_{c_1}k_{c_2}}{K_{c_1}K_{c_2}} n_{A^0} = 0,$$

Prin integrare, această ecuaţie diferenţială de ordinul II dă :

$$n_A = C_1 e^{-D_1 t} + C_2 e^{-D_2 t} + \frac{k_{c_1}k_{c_2}}{K_{c_1}K_{c_2}E_2} \qquad (58)$$

unde :

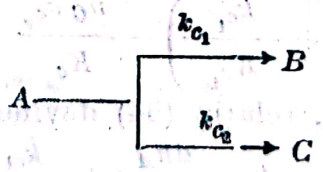
$$C_1 = \frac{k_{c_1} - D_2 C_2}{D_1}; \quad C_2 = \frac{1 - \frac{k_{c_1}}{D_1} - \frac{k_{c_1}k_{c_2}}{K_{c_1}K_{c_2}E_2}}{1 - \frac{D_2}{D_1}};$$

$$D_1 = \frac{-E_1 + \sqrt{E_1^2 - 4E_2}}{2}; \quad D_2 = \frac{-E_1 - \sqrt{E_1^2 - 4E_2}}{2};$$

$$E_1 = k_{c_1}\left(1 + \frac{1}{K_{c_1}}\right) + k_{c_2}\left(1 + \frac{1}{K_{c_2}}\right);$$

$$E_2 = k_{c_1}k_{c_2}\left(1 + \frac{1}{K_{c_1}K_{c_2}} + \frac{k_{c_1}k_{c_2}}{K_{c_2}}\right).$$

c) **Reacţii paralele.** Aceste reacţii sunt de tipul :



In acest caz, notând cu y_A, molii de component A transformaţi în B, şi cu z_A molii de component A transformaţi în C, ecuaţiile vitezei pentru cele două reacţii paralele se pot scrie astfel :

pentru reacţia $A \rightarrow B$:

$$\frac{dy_A}{dt} = k_{c_1}(n_{A^0} - y_A - z_A); \qquad (59)$$

pentru reacţia $A \rightarrow C$:

$$\frac{dz_A}{dt} = k_{c_2}(n_{A^0} - y_A - z_A), \tag{60}$$

şi, deci, din relaţiile (59) şi (60):

$$\frac{dx_A}{dt} = \frac{dy_A}{dt} + \frac{dz_A}{dt} = (k_{c_1} + k_{c_2})(n_{A^0} - x_A), \tag{61}$$

amândouă reacţiile fiind considerate de ordinul I.

La volum şi la temperatură constante, pentru conversia x_A, prin integrare, din relaţia (61) se obţine:

$$t = \frac{1}{k_{c_1} + k_{c_2}} \ln \frac{n_{A^0}}{n_{A^0} - x_A}. \tag{62}$$

In cazul reacţiilor de ordinul I, constanta de viteză observată este suma celor două constante de viteză k_{c_1} şi k_{c_2}.

Pentru a determina aceste două componente se poate observa că:

$$\frac{dn_B}{dt} = k_{c_1}(n_{A^0} - x_A)$$

şi

$$\frac{dn_C}{dt} = k_{c_2}(n_{A^0} - x_A)$$

şi, astfel, la un anumit timp, raportul concentraţiilor lui B şi C este egal cu k_{c_1}/k_{c_2}. Dacă aceste concentraţii sunt determinate, de exemplu la sfârşitul reacţiei, se cunoaşte şi raportul k_{c_1}/k_{c_2}.

Acest raport de concentraţii $y_A/z_A = k_{c_1}/k_{c_2}$ este independent de timp şi poate fi o dovadă că reacţiile studiate sunt paralele numai în cazul când ambele reacţii sunt de acelaşi ordin. Este evident că, în alt caz,

$$\frac{dn_B}{dt} = k_{c_1}(n_{A^0} - x_A)^{\nu_1}$$

$$\frac{dn_C}{dt} = k_{c_2}(n_{A^0} - x_A)^{\nu_2};$$

dacă $\nu_1 \neq \nu_2$, raportul concentraţiilor depinde de timp.

d) **Reacţii periodice.** Fenomenele periodice nu se întâlnesc, în mod obişnuit, în chimie. Se poate demonstra teoretic că, în anumite cazuri, aceste reacţii periodice sunt posibile. Astfel, dacă în şirul de reacţii consecutive:

$$A \rightarrow B \rightarrow C$$

ambele reacţii sunt autocatalitice şi cantitatea de component A este constantă (soluţie saturată sau A în mare exces), trebue să se observe o creştere şi o descreştere periodică în viteza de formare a lui C.

Scanned with OKEN Scanner

e) **Reacţii înlănţuite.** Numeroase reacţii chimice sunt de ordin complex, ceeace face ca exponentul concentraţiei în expresia vitezei de reacţie să nu fie un număr întreg. In acest caz este complicat să se atribue procesului chimic o molecularitate definită. Reacţiile de acest tip sunt formate dintr'un lanţ de reacţii; viteza globală reprezintă contribuţia tipurilor de reacţii intermediare care însă nu poate fi redată matematic decât printr'o expresie prea complicată pentru a da un ordin întreg exact, deşi reacţiile intermediare sunt de ordin simplu; deaceea, pentru viteză se utilizează, de cele mai multe ori, relaţii empirice.

Cercetările recente au arătat că reacţia directă dintre două molecule saturate din punctul de vedere al valenţei poate avea loc numai în cazuri rare, şi că majoritatea reacţiilor (în fază gazoasă) sunt reacţii înlănţuite. In acest domeniu lucrările savanţilor sovietici A. N. Bach, N. A. Şilov şi N. N. Semenov sunt fundamentale.

Orice reacţie înlănţuită cuprinde trei tipuri de reacţii (N. N. Semenov):

Reacţii de iniţiere a lanţului, cărora li se datoreşte apariţia radicalilor liberi. Acest proces necesită ruperea unei legături în moleculă şi din această cauză sunt necesare energii de activare de acelaşi ordin de mărime ca energiile de activare ale reacţiei directe între două molecule normale. Reacţiile de iniţiere pot fi provocate artificial, de exemplu prin iluminarea amestecului iniţial de reacţie, termic sau prin introducerea unui compus uşor de descompus, care dă radicali liberi.

Reacţiile de creştere a lanţului cuprind reacţiile alternate între radicali şi molecule. Ele se produc uşor şi dau lanţuri lungi de reacţii, adică un număr mare de reacţii ale moleculelor iniţiale în raport cu un singur radical iniţial apărut.

Reacţiile de întrerupere a lanţului reprezintă reacţiile care cauzează dispariţia radicalilor liberi şi, deci, oprirea şirului alternat de reacţii elementare.

Reacţiile de întrerupere sunt foarte diferite; ele se pot generaliza, însă, prin reacţia de intercombinare a radicalilor liberi.

Prin lungimea lanţului se înţelege, deobicei, numărul mediu de reacţii elementare; lungimea lanţului este dată experimental de câtul dintre viteza de reacţie (creşterea concentraţiei unui produs în unitatea de timp) şi numărul de perechi de radicali iniţiaţi în fiecare secundă. In cazul iniţierii fotochimice, acest număr este egal, în general, cu numărul cuantelor de radiaţie absorbite. Cum concentraţia radicalilor este mică în comparaţie cu concentraţia moleculelor, iar reactivitatea radicalilor este mare, lanţurile vor fi normal foarte lungi. Alături de reacţiile înlănţuite obişnuite sunt posibile şi lanţurile ramificate, care iau naştere atunci când, în urma reacţiei unui radical cu o moleculă, se formează trei radicali liberi, fiecare putând iniţia un nou lanţ. Dacă ramificarea are loc pentru fiecare reacţie elementară, lanţurile sunt ramificate continuu, iar dacă numai unele dintre reacţiile elementare sunt însoţite de ramificare, se formează un lanţ cu ramificaţii rare. Pot exista şi lanţuri cu ramificaţie degenerată, când ramificarea se realizează cu formarea unui produs molecular intermediar.

Câteva exemple de reacţii înlănţuite:

1. *Lanţuri neramificate.*

a) Clorurarea metanului (comun clorurării parafinelor):

$$Cl\cdot + CH_4 = CH_3\cdot + HCl \qquad (1)$$

$$CH_3\cdot + Cl_2 = CH_3Cl + Cl\cdot \qquad (2)$$

etc.,

continuându-se clorurarea CH_3Cl până la CCl_4. Sfârşitul lanţului se datoreşte unor reacţii ca $2\,Cl\cdot = Cl_2$, $CH_3\cdot + Cl\cdot = CH_3Cl$.

Mecanismul :

$$Cl\cdot + CH_4 = CH_3Cl + H\cdot \quad (1)$$
$$H\cdot + Cl_2 = HCl + Cl\cdot \quad (2)$$
etc.,

nu este posibil, deoarece combinațiile optic active, printr'o inversie Walden, în timpul reacției (1) ar trebui să dea un produs optic activ și, experimental, s'a demonstrat că se formează produsul racemic, ceeace corespunde primului mecanism de clorurare, datorită structurii plane a radicalului.

b) Descompunerea acetaldehidei :

$$CH_3\cdot + CH_3CHO = CH_4 + CH_3CO\cdot \quad (1)$$
$$CH_3CO\cdot = CH_3\cdot + CO \quad (2)$$
etc.,

inițiată la 300°C, de exemplu de azometan, care dă $CH_3\cdot$.

Termic, acetaldehida dă, ca reacție de inițiere,

$$CH_3CHO = CH_3\cdot + \cdot CHO, \quad (1)$$

apoi :

$$\cdot CHO = CO + H\cdot \quad (2)$$

și

$$H\cdot + CH_3CHO = H_2 + CH_3CO\cdot \quad (3)$$

și radicalii liberi $CH_3CO\cdot$ și $CH_3\cdot$ generează lanțurile de reacții. Întreruperea lanțului se datorește următoarelor reacții :

$$2CH_3\cdot = C_2H_6$$
$$CH_3\cdot + CH_3CO\cdot = CH_3COCH_3$$

și

$$2CH_3CO\cdot = CH_3COCOCH_3\cdot$$

2. *Lanț cu ramificație rară :*

Oxidarea hidrogenului la presiuni înalte (temperatura 1500 °C) :

$$H\cdot + O_2 + M = HO_2\cdot + M \quad (1)$$
$$HO_2\cdot + H_2 = H_2O_2 + H\cdot \quad (2)$$
$$H\cdot + O_2 = \cdot OH + \cdot O\cdot \quad (3)$$
$$\cdot O\cdot + H_2 = HO\cdot + H\cdot \quad (4)$$
$$\cdot OH + H_2 = H_2O + H\cdot \quad (5)$$
etc.

În acest caz este vorba de o ramificație rară, deoarece, la presiuni înalte, reacția (1) are loc cu o viteză mult mai mare decât aceea a reacției (3). M este o a treia particulă care primește o parte din energia de recombinare, stabilizând particula obținută.

3. *Lanț cu ramificație continuă :*

Oxidarea hidrogenului la presiuni joase (temperatura 500°C) :

$$H\cdot + O_2 = HO\cdot + \cdot O\cdot \quad (1)$$
$$\cdot OH + H_2 = H_2O + H\cdot \quad (2)$$
$$\cdot O\cdot + H_2 = \cdot OH + H\cdot \quad (3)$$
etc.

Scanned with OKEN Scanner

4. *Lanț cu ramificație degenerată*
Oxidarea metanului :

$$CH_3 \cdot + O_2 = CH_3OO \cdot \quad (1)$$

$$CH_3OO \cdot + CH_4 = CH_3OOH + CH_3 \cdot \quad (2)$$

$$CH_3OOH = CH_3O \cdot + \cdot OH \quad (3)$$

$$CH_3O \cdot + CH_4 = CH_3OH + CH_3 \cdot \quad (4)$$

$$\cdot OH + CH_4 = H_2O + CH_3 \cdot \quad (5)$$

etc.

In acest caz, ramificația este totdeauna rară, deoarece este foarte probabil ca peroxidul să dispară fără a forma radicali liberi.

In mod special trebue să se menționeze lanțurile reacțiilor de polimerizare în care fiecare reacție elementară corespunde creșterii geometrice a radicalului ; astfel, polimerizarea cloroprenului decurge după schema :

$$R\cdot + CH_2 = C(Cl) - CH = CH_2 \rightarrow R - CH_2 - C(Cl) = CH - CH_2 \cdot$$

$$R - CH_2 - C(Cl) = CH - CH_2 \cdot + CH_2 = C(Cl) - CH = CH_2 \rightarrow$$

$$\rightarrow R - CH_2 - C(Cl) = CH - CH_2 - CH_2 - C(Cl) = CH - CH_2 \cdot, \text{ etc.}$$

R fiind un radical polimer.

Inițierea lanțului în reacțiile de policondensare este dată de reacția a două grupe funcționale diferite, aparținând celor două tipuri de molecule care reacționează :

$$a - A - a + b - B - b \rightleftharpoons a - A - B - b + ab.$$

Această reacție elementară este identică și necesită aceeași energie de activare ca toate celelalte reacții elementare al căror rezultat este creșterea macromoleculei :

$$a(A - B)_n b + a - A - a + b - B - b \rightleftharpoons a(- A - B -)_{n+1} b + 2\,ab$$

ceeace constitue deosebirea fundamentală între produsul de policondensare și cel de polimerizare.

Perioada de inducție în reacțiile înlănțuite reprezintă timpul necesar dispariției *inhibitorilor* printr'o reacție ireversibilă care consumă radicalii liberi inițiatori ; *acceleratorii* provoacă creșterea concentrației radicalilor liberi.

Cinetica reacțiilor înlănțuite. Pentru viteza de reacție se folosesc adeseori ecuații de tipul :

$$\text{viteza de reacție} = \frac{F(c)}{f_s + f_c + \alpha(1 - a)} \quad (63)$$

unde :

$F(c)$ este o funcție de concentrația gazelor care reacționează ;
f_s și f_c — factori de rupere a lanțului pe suprafețe de solid (eterogen) sau, respectiv, prin ciocnire ;
α — o constantă mult mai mare decât f_s și f_c ;
a — o medie a numărului de molecule sau de atomi, formați în fiecare reacție elementară.

In cazul când a este egal cu unitatea, viteza este invers proporțională cu factorul de întrerupere a lanțului $(f_c + f_s)$, și lanțul se numește *staționar*. Dacă a este mai mare decât unitatea, $1 - a$ este negativ și viteza de reacție

creşte foarte repede (reacţii în lanţ ramificat), până la explozie. In acest caz, lanţul se numeşte *nestaţionar*. Această explozie trebue deosebită de explozia termică obişnuită, datorită creşterii temperaturii gazului prin căldura liberată în faza iniţială a reacţiei.

Lanţurile nestaţionare explică *limitele de explozie* în reacţii ca oxidarea hidrogenului, a hidrogenului fosforat, a sulfurii de carbon, a oxidului de carbon, prin valorile f_s şi f_c pe de o parte şi $\alpha(1-a)$ pe de altă parte, într'un domeniu de presiuni de lucru. La presiuni joase, radicalii liberi — prin ciocnire cu pereţii — dispar în mare măsură; viteza de reacţie este, deci, mică. La o anumită presiune, viteza de propagare a lanţului depăşeşte viteza lui de întrerupere şi suma $f_c + f_s$ este numeric mai mică decât $\alpha(1-a)$, (limita inferioară).

Creşterea presiunii favorizează întreruperea lanţurilor, prin ciocnirile dintre radicalii liberi; f_c creşte şi suma $f_c + f_s$ poate deveni mai mare decât $\alpha(1-a)$; viteza are o valoare finită (limita superioară de explozie).

Domeniul exploziei depinde de temperatură.

4. Reacţii eterogene (necatalitice)

In această categorie trebue incluse următoarele reacţii:
reacţii gaz-lichid (v. secţiunea „Absorbţia gazelor");
reacţii gaz-solid;
reacţii lichid-solid (v. secţiunea „Cristalizare");
reacţii lichid-lichid;
reacţii solid-solid;
reacţii între mai multe faze diferite.
In cele ce urmează se vor discuta câteva din aceste reacţii.

a) **Reacţii în sisteme gaz-solid.** Vaporizarea solidelor, condensarea gazului în stare solidă, reacţiile de descompunere a unui solid în gaze, reacţiile între solid şi gaz trebue studiate în cadrul acestui tip de reacţii. Studiul cinetic al acestor reacţii a arătat că, afară de reacţiile de ordin aparent simplu, există şi reacţii cu ordinul de reacţie zero sau fracţionar. In multe cazuri, reacţia este inhibată de unii reactanţi, în loc să fie accelerată; în alte cazuri, produsele de reacţie au o acţiune de întârziere. Rezultatele experimentale nu pot fi interpretate decât pe baza teoriei adsorbţiei.

Reacţia dintre diferite gaze la suprafaţa solidului care acţionează drept catalizator va fi studiată mai departe.

Viteza de vaporizare. Vaporizarea unui metal, la temperatură înaltă, într'un vas închis, duce la un echilibru: numărul de atomi care trec în faza de gaz este egal cu numărul de atomi care se condensează pe solid. Pe baza acestui considerent, teoria cinetică permite să se stabilească presiunea p de vapori a metalului şi, deci, totodată, viteza w de vaporizare în vid:

$$w = p\sqrt{\frac{M}{2\pi RT}} \quad \text{sau} \quad w = 4{,}375\, p\ (\mu b)\sqrt{\frac{M}{T}}\ \text{g/cm·s}$$

unde:

w este masa de substanţă vaporizată în unitatea de timp şi pe unitatea de suprafaţă;
M — greutatea moleculară;
(1 mm col. Hg = 1,333 milibar = 1333,22 μb).

Relaţia este valabilă dacă se presupune că fiecare atom de gaz care loveşte solidul se condensează, ceeace, de fapt, s'a demonstrat în multe cazuri experimentale; în cazul când o fracţiune de atomi se reflectă, fără a se condensa,

presiunea de vapori este mai mare decât cea calculată din ecuaţia de mai sus, de $1/(1-r)$ ori; ($\alpha = 1 - r$, coeficientul de suprafaţă).

Viteza de sublimare în aer este dată de o relaţie de forma:

$$-\frac{dw}{dt} = s\int D d\rho$$

în care:

$\frac{dw}{dt}$ este viteza de pierdere a greutăţii solidului;

s — factor pentru filmul de gaz la suprafaţa solidului;

D — coeficientul de difuziune (v. Man. Ing. Chim., vol. II pp. 1902—1903);

ρ — densitatea parţială a vaporilor.

Pentru concentraţii mici de vapori, D poate fi considerat independent de ρ, care poate fi exprimat prin legea gazelor perfecte:

$$\rho = \frac{pM}{RT}.$$

Pentru un film de formă sferică, factorul de film este:

$$s = \frac{4\pi ab}{b-a},$$

unde b este raza exterioară a filmului de gaz, iar a este raza sferei de material. Dacă a este mic (şi comparabil cu b),

$$s = 4\pi a,$$

ceeace dă:

$$-\frac{dw}{dt} = \frac{4\pi a DMp}{RT},$$

ecuaţie care dă rezultate comparabile cu rezultatele experimentale.

In cazul unor dimensiuni mari ale substanţei care sublimează, sunt necesare date experimentale asupra grosimii filmului de gaz.

Coeficientul de difuziune variază invers proporţional cu presiunea aerului în care se face sublimarea:

$$D_{760} = \frac{D_p\, p}{760}$$

şi astfel viteza de sublimare a particulelor sferice mici creşte cu scăderea presiunii

Viteza de condensare poate fi exprimată în forma cunoscută de mai înainte:

$$w = \alpha\, p \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}},$$

unde α este coeficientul de acomodare al suprafeţei.

Din această relaţie, pentru viteza de creştere a cristalelor, prin condensare, se poate deduce:

$$w = \alpha \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}}\,(p_s - p_c),$$

unde:

p_s este presiunea de vapori saturanţi;

p_c — presiunea de vapori la interfaţa condensat-vapori.

Scanned with OKEN Scanner

b) **Reacții în sisteme lichid-lichid.** Tehnica acestor reacții constă în executarea unei bune agitări și emulsionări, pentru a mări interfața și pentru a realiza o distribuție a componenților în cele două faze.

Viteza de reacție este influențată de viteza de difuziune dela interfață, de reacția de interfață și de reacțiile omogene în cele două faze separate.

In cazul când un component A în faza a reacționează cu componentul B din faza b, dând un produs L, solubil în a, și un produs M, solubil în b, conform reacției:

$$A + B \rightleftharpoons L + M,$$

se pot scrie, pentru fiecare fază, următoarele ecuații ale vitezei:

în faza a:

$$r_a = k_a \left(a_{Aa}\, a_{Ba} - \frac{a_{La}\, a_{Ma}}{K_a} \right);$$

în faza b:

$$r_b = k_b \left(a_{Ab}\, a_{Bb} - \frac{a_{Lb}\, a_{Mb}}{K_b} \right).$$

Aceste viteze reprezintă numărul de moli A, transformați în unitatea de timp și de volum de fază (omogenă); A, B, L, M se referă la componenți; a și b, la faze; k este constanta de viteză și K este constanta de echilibru.

Dacă agitarea amestecului este suficientă pentru menținerea echilibrului de repartiție (v. Man. Ing. Chim., vol. II, pp. 1220—1222), se poate scrie:

$$a_{Ab} = K_A\, a_{Aa} \qquad a_{Ba} = K_B\, a_{Bb}$$

$$a_{Lb} = K_L\, a_{La} \qquad a_{Ma} = K_M\, a_{Mb}$$

K_A, K_B, etc. fiind constantele de repartiție.

Ecuațiile vitezei devin:

$$r_a = k_a \left(x_{Aa}\, \gamma_{Aa}\, x_{Bb}\, \gamma_{Bb}\, K^B - \frac{x_{La}\, \gamma_{La}\, x_{Mb}\, \gamma_{Mb}\, K_M}{K_a} \right)$$

și

$$r_b = k_b \left(x_{Aa}\, \gamma_{Aa}\, x_{Bb}\, \gamma_{Bb}\, K_A - \frac{x_{La}\, \gamma_{La}\, x_{Mb}\, \gamma_{Mb}\, K_L}{K_b} \right).$$

Reacția totală are o viteză egală cu suma celor două viteze de reacții omogene:

$$r = x_{Aa}\, \gamma_{Aa}\, x_{Bb}\, \gamma_{Bb} (V_a\, k_a\, K_B + V_b\, k_b\, K_A) -$$

$$- x_{La}\, \gamma_{La}\, x_{Mb}\, \gamma_{Mb} \left(\frac{V_a\, k_a\, K_M}{K_a} + \frac{V_b\, k_b\, K_L}{K_b} \right)$$

unde:

r este viteza reacției totale, în moli de component A, transformați pe unitatea de volum a sistemului total și pe unitatea de timp;

V_a, V_b — fracția de volum a celor două faze ($V_a + V_b = 1$).

In cazul general trebue să se exprime fiecare coeficient de activitate în funcție de compoziția fazei în care este aplicat; în numeroase cazuri din practică, aceste influențe sunt neglijabile și coeficienții pot fi calculați prin metode

aproximative. In cazul constantelor de echilibru K_a și K_b cu valori mari, ecuațiile se simplifică prin eliminarea termenilor corespunzători reacției opuse. Foarte des se întâlnește cazul când viteza de reacție într'o fază este neglijabilă față de viteza în faza a doua. Astfel este cazul hidrolizei unui ester în soluție apoasă, când esterul este parțial miscibil cu apa și este în exces.

Cele mai importante reacții din această categorie sunt reacțiile de nitrare și de sulfonare în industria organică.

5. Reacții omogene în sisteme dinamice (continue)

In reactorii statici, timpul de reacție este o variabilă importantă și poate fi măsurat prin cronometrare directă; în sistemele dinamice de reacție, problema timpului este cu totul diferită; el nu reprezintă o variabilă convenabilă pentru corelarea datelor experimentale de viteză și nu poate fi măsurat direct. Intr'o asemenea reacție, timpul de reacție trebue considerat timpul necesar de trecere prin reactor pentru o masă infinitezimală a amestecului de reacție conținută într'un element diferențial al volumului reactorului care se mișcă odată cu amestecul de reacție și se reglează automat la temperatura, presiunea și compoziția acestui amestec. Numeroasele erori întâlnite în literatură se datoresc unor încercări nepotrivite de a interpreta datele reacțiilor în sistem dinamic, pe baza timpului de reacție, calculat în urma unor aproximații foarte criticabile.

In cazul când sistemul cuprinde o singură fază (fluidă) este posibilă utilizarea unui raționament riguros, omițând timpul ca variabilă imediată.

Se neglijează efectul de amestecare a gazelor de reacție dealungul zonei de reacție, admițând deci o difuziune longitudinală neglijabilă; această condiție este totdeauna îndeplinită de reactorii din laborator și din industrie, care lucrează cu viteze de curgere de câțiva cm^3/min și cu tuburi cu secțiuni care nu depășesc câțiva centimetri pătrați.

Pe de altă parte se poate neglija și efectul gradientului de concentrație perpendicular pe direcția de curgere; difuziunea este suficient de mare în reactorii obișnuiți, pentru a micșora diferențele de concentrație. Chiar într'un tub gol (de exemplu fără umplutură de catalizator), pe o distanță de 1 cm, în sens radial, nu sunt de așteptat diferențe de concentrație mai mari decât $\pm 1\%$.

Problema esențială care trebue rezolvată, atât pentru calculul reactorului, cât și pentru studiul reacțiilor în reactori dinamici, constă în stabilirea unei relații între volumul reactorului, debitul de alimentare și conversie. Considerând un element diferențial al reactorului, de volum dV_r, cu secțiunea eficace a reactorului în regimul staționar de funcționare, numărul de moli de component A transformați în acest segment, în unitatea de timp, este constant și egal cu $r\,dV_r$.

Conform bilanțului de materiale al segmentului elementar, această conversie este egală cu scăderea numărului de moli de component A în amestecul de reacție, care trece prin acest element de volum al reactorului:

$$r\,dV_r = W dx_A, \tag{64}$$

unde:

r este viteza de reacție, în moli de component A, transformați în unitatea de timp, pe unitatea de volum ocupat al reactorului;

V_r — volumul reactorului ocupat de amestecul de reacție.

Scanned with OKEN Scanner

In general $V_r = BV'_r$, V'_r fiind volumul total din dimensiunile interioare, şi B, fracţiunea disponibilă de reactor ocupată de amestecul de reacţie;

W — debitul gravimetric de alimentare, în unitatea de masă pe unitatea de timp;

x_A — conversia, în moli de component A transformaţi în unitatea de masă a debitului de alimentare.

Pentru o conversie definită x_A, volumul reactorului este determinat de relaţia:

$$\frac{V_r}{W} = \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{r}. \tag{65}$$

Relaţia (65) exprimă legătura dintre V_r/W şi x independentă de dimensiunile reactorului, de forma lui sau de W, atât timp cât difuziunea longitudinală este neglijabilă faţă de viteza de curgere. Relaţia (65) se aplică în studiul reacţiilor din reactori dinamici, urmărind variaţia progresivă a compoziţiei în condiţii constante de funcţionare, sau pentru corelarea datelor experimentale corespunzătoare unei serii de „treceri" în care raportul V_r/W este modificat prin variaţia debitului de alimentare a reactorului la volum constant şi la temperatură şi presiune constante.

Integrarea acestei ecuaţii poate fi făcută analitic, pentru reacţii simple, la temperatură şi la presiune constante.

In cele ce urmează sunt prezentate integralele acestor ecuaţii pentru câteva tipuri de reacţii, în cazul soluţiilor ideale, la temperatură şi la presiune constante.

d) **Tipul general de reacţie:** $aA + bB \rightleftharpoons lL + mM$.

Notaţii:

r — viteza de reacţie, în moli de component A, transformaţi în unitatea de timp şi în unitatea de volum de reacţie;

n_A — moli de component A, netransformaţi în unitatea de masă a debitului de alimentare: $n_A = n_{A_0} - x_A$;

n_0 — moli de substanţă în unitatea de masă a debitului de alimentare;

n_l — moli ai amestecului de reacţie în unitatea de masă a debitului de alimentare: $n_l = n_0 (1 + \omega x_A)$;

V_r — volumul reactorului ocupat de amestecul de reacţie;

W — debit de alimentare, în masă pe unitatea de timp;

$n_{A^0}, n_{B^0}, \ldots$ — moli iniţiali de componenţi A, B, ... în unitatea de masă de debit de alimentare;

x_A — moli A, transformaţi în unitatea de masă a debitului de alimentare;

σ — raportul dintre coeficienţii b şi a în ecuaţia stoechiometrică;

ν — moli de produs în ecuaţia stoechiometrică;

$$\vartheta = \frac{l + m - (a + b)}{a};$$

$$\omega = \frac{\vartheta}{n_0};$$

k — constanta de viteză;

K — constanta de echilibru;

π — presiunea totală.

Ecuația generală a vitezei de reacție din ecuația (64):

$$r = -W\frac{dn_A}{dV_r}. \tag{66}$$

Reacții ireversibile (departe de echilibru)

de ordinul I, $A \rightarrow \nu L$; $\vartheta = \nu - 1$

$$r = k\frac{n_A\pi}{n_t}$$

$$\frac{V_r}{W} = \frac{n_0}{k\pi}\left[-\omega x_A + (1+\omega n_{A^0})\ln\frac{n_{A^0}}{n_{A^0}-x_A}\right]; \tag{67}$$

de ordinul II, soluția generală:

$$\frac{V_r}{W} = \frac{n_0^2}{k\pi^2}\left[Hx_A + J\frac{x_A}{n_{A^0}(n_{A^0}-x_A)} + P\ln\left(\frac{n_{A^0}}{n_{A^0}-x_A}\right) + Q\ln\left(\frac{n_{B^0}}{n_{B^0}-x_B}\right)\right] \tag{68}$$

a) tipul de reacție $2A \rightarrow \nu L$; $\vartheta = \dfrac{\nu-2}{2}$

$$r = k\left(\frac{n_A\pi}{n_t}\right)^2$$

$$H = \omega^2;\ J = (1+\omega n_{A^0})^2;\ P = -2\omega(1+\omega n_{A^0});\ Q = 0;$$

b) tipul de reacție $A + B \rightarrow \nu L$; $\vartheta = \nu - 2$

$$r = k\frac{n_A n_B \pi^2}{n_t^2}$$

$$H = \omega^2;\ J = 0;\ P = -\frac{(1+\omega n_{A^0})^2}{n_{A^0}-n_{B^0}};\ Q = \frac{(1+\omega n_{B^0})^2}{n_{A^0}-n_{B^0}}.$$

Reacții reversibile,

de ordinul I, $A \rightleftharpoons L$; $\omega = 0$

$$r = \frac{k\pi}{n_t}\left(n_A - \frac{n_L}{K}\right)$$

$$\frac{V_r}{W} = \frac{Kn_0}{(1+K)k\pi}\ln\frac{P}{P-x_A}, \tag{69}$$

unde:

$$P = \frac{Kn_{A^0} - n_{L^0}}{1+K};$$

de ordinul I și II, soluția generală:

$$\frac{V_r}{W} = \frac{Kn_0^2}{k\pi}\left[-\frac{\omega^2}{c}x_A + U\ln\left(\frac{a+bx_A+cx_A^2}{a}\right)\right] +$$

$$+\frac{V}{\sqrt{-q}}\ln\left[\frac{(2cx_A+b-\sqrt{-q})(b+\sqrt{-q})}{(2cx_A+b+\sqrt{-q})(b-\sqrt{-q})}\right] \tag{70}$$

Scanned with OKEN Scanner

unde :

$$q = b^2 - 4ac < 0$$

$$U = \frac{\omega(\omega b - 2c)}{2c^2}$$

$$V = \frac{\omega^2 a}{c} - (1 + bU)$$

iar a, b și c sunt definite, pentru fiecare caz în parte,

a) tipul de reacție $A \rightleftharpoons L + M$:

$$r = k\left(\frac{\pi n_A}{n_t} - \frac{\pi^2 n_L n_M}{K n_t^2}\right)$$

$$a = \pi n_{L^0} n_{M^0} - K n_0 n_{A_0}$$

$$b = K n_0 (1 - \omega n_{A^0}) + \pi (n_{L^0} + n_{M^0})$$

$$c = K\omega n_0 + \pi$$

b) tipul de reacție $A + B \rightleftharpoons L$:

$$r = k\left(\frac{\pi^2 n_A n_B}{n_t^2} - \frac{n_L}{K n_t}\right)$$

$$a = n_0 n_{L^0} - K\pi n_{A^0} n_{B^0}$$

$$b = K\pi (n_{A^0} + n_{B^0}) + n_0 (1 + \omega n_{L^0})$$

$$c = \omega n_0 - K\pi$$

c) tipul de reacție $A \rightleftharpoons 2L$:

$$r = k\left(\frac{\pi n_A}{n_t} - \frac{\pi^2 n_L^2}{K n_t^2}\right)$$

$$a = \pi n_{L^0}^2 - K n_0 n_{A^0}$$

$$b = K n_0 (1 - \omega n_{A^0}) + 4\pi n^{L_0}$$

$$c = K\omega n_0 + 4\pi$$

d) tipul de reacție $2A \rightleftharpoons L$:

$$r = k\left(\frac{\pi^2 n_A^2}{n_t^2} - \frac{\pi n_L}{K n_t}\right)$$

$$a = n_0 n_{L^0} - K\pi n_{A^0}^2$$

$$b = 2K\pi n_{A^0} + n_0\left(\frac{1}{2} + \omega n_{L^0}\right)$$

$$c = \frac{1}{2}\omega n_0 - K\pi$$

Scanned with OKEN Scanner

ordinul II ($\omega = 0$)

Soluția este dată de ecuația (70), iar valorile constantelor a, b, c sunt valorile cu semn schimbat ale constantelor a, b, c din ecuația (44), cazurile f, g, h, i.

Determinarea ordinului de reacție se face înlocuind valorile V_r/W (sau $1/S_v$, S_v fiind viteza spațială pentru gaze) și x_A din determinările experimentale, în ecuațiile de mai sus, până la găsirea ecuației celei mai potrivite. In cazul reacțiilor simultane, studiul cinetic se face determinând viteza de reacție prin diferențierea grafică a curbelor de conversie în funcție de V_r/W.

Ecuațiile de mai înainte pot fi folosite la evaluarea constantei de viteză din datele experimentale sau pentru dimensionarea reactorilor. Constanta de viteză, determinată astfel, poate fi folosită și la proiectarea reactorilor statici și, invers, constanta de viteză din reacțiile în sisteme statice poate fi folosită la dimensionarea reactorilor dinamici.

Pentru calculul timpului de reacție într'un reactor dinamic se integrează :

$$t = \int_0^{x_A} \frac{\mathrm{d}x_A}{V_0 r} \qquad (71)$$

pentru condițiile de lucru respective.

In cazul special (la temperatură și la presiune constante) al unei reacții fără variația numărului de moli, pot fi folosite ecuațiile valabile atât în sistemele statice, cât și în cele dinamice ; în acest caz :

$$t = \frac{V_r \rho}{W}$$

unde ρ este densitatea amestecului de reacție.

b) **Viteza spațială.** Ecuațiile (64—70) exprimă relația dintre conversie și raportul V/W (volumul de reactor pe unitatea de debit de alimentare).

Capacitatea de alimentare (în volume) a unui reactor poate fi exprimată direct prin viteza spațială, care este definită ca debitul de alimentare în condiții standard, în unitatea de timp și în unitate de volum de reactor. Dimensiunile vitezei spațiale sunt, deci, timp^{-1} și se exprimă în mod obișnuit prin h^{-1}.

La gaze, condițiile standard pentru exprimarea vitezei spațiale S_v sunt starea de gaz ideal la 0°C și 1 at, iar pentru lichide S_L, condițiile standard sunt 15,5 °C.

Prin definiție, deci :

$$S_L = \left(\frac{W}{V_r}\right) V_w^0$$

V_w^0 fiind volumul specific pe unitate de masă al debitului de alimentare în condițiile standard alese (exprimate în aceleași unități ca și V_r).

Exprimând pe W în moli/h, pentru gaze se poate utiliza relația :

$$S_v = \frac{W}{V_r}, \qquad S_v = \frac{W}{V_r}$$

V_r fiind exprimat în volume molare ($V_m = 22{,}4$ l).

De multe ori se utilizează, sub denumirea de *viteză volumetrică*, debitul de alimentare exprimat în numărul de moli de substanță care reacționează și care trec în unitatea de timp și în unitatea de volum de reactor (catalizator).

Scanned with OKEN Scanner

6. Distribuția produselor și selectivitatea procesului

Distribuția produselor în amestecul de reacție este dată de numărul de moli produși pentru fiecare mol de reactant transformat; prin extrapolarea curbelor de distribuție la conversie zero se pot obține reacțiile primare și acestea pot fi deosebite de reacțiile secundare.

Selectivitatea unui proces este dată de raportul

$$\xi = \frac{\text{moli produs dorit pe mol reactant transformat}}{\text{moli produs dorit pe mol reactant în absența reacțiilor nedorite}}$$

(selectivitatea în $\% = \xi \times 100$).

7. Măsurarea vitezei de reacție

Datele de laborator necesare la proiectarea unui reactor pot fi obținute prin următoarele metode:

a) Măsurarea concentrației în funcție de timp, într'un vas la volum și temperatură constante.

b) Măsurarea compoziției în funcție de debitul de alimentare într'un reactor dinamic, la volum, presiune și temperatură constante.

c) Măsurarea compoziției în funcție de timp, într'un reactor cu volum variabil la temperatură și la presiune constante. Această metodă este mai puțin folosită și are o tehnică dificilă, dar este avantajoasă în cazul transițiilor de fază care pot însoți reacția chimică, dând date asupra volumului specific al amestecului de reacție.

Sunt des folosite metodele de tipurile *a* și *b*; trebue să se menționeze că temperatura trebue să rămână constantă, o variație de 0,1 °C a temperaturii atrăgând o variație a vitezei de aproximativ 1%. Din această cauză se impune folosirea unui bun termostat (temperatura stabilizată sub ± 0,01 °C). In cazul reacțiilor exoterme, vasul de reacție trebue confecționat din material foarte bun conducător de căldură, cu o suprafață mare de schimb de căldură, în raport cu volumul.

Determinarea concentrației se face — când este posibil — prin metode chimice obișnuite de analiză; deoarece pentru efectuarea analizei este necesar un anumit timp, proba de analiză se răcește cu 60—100 °C sub temperatura de reacție, pentru micșorarea vitezei de reacție.

Se preferă să se folosească metodele fizico-chimice de analiză: variația presiunii, a volumului, a densității, schimbarea culorii, variația rotirii planului de polarizație, variația indicelui de refracție, schimbarea spectrului de absorbție (sau absorbția în anumite domenii spectrale), variația conductivității electrice, etc.

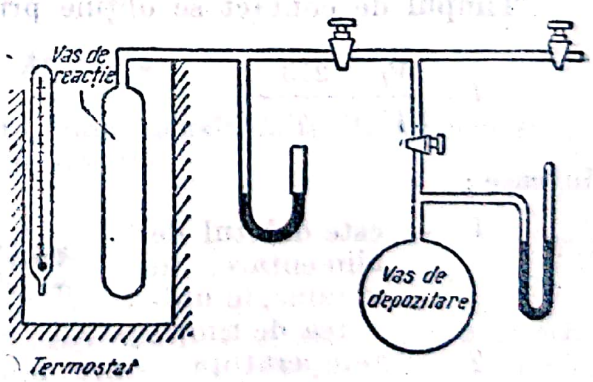


Fig. 3. Aparat pentru aplicarea metodei statice.

a) Cele mai simple metode sunt *metodele statice*. Datele obținute cu aceste metode sunt acceptabile, afară de cazul când reacția are loc cu variația numărului de moli de gaz, ceeace împiedică interpretarea datelor experimentale, în cazul sistemelor de reacție complicate.

Se introduce în vasul de reacție amestecul de reacție cu compoziția cunoscută; se agită bine și în mod continuu; se menține temperatura constantă

și se determină compoziția din timp în timp. In cazurile simple este suficientă determinarea concentrației unuia dintre componenți, dacă reacția decurge după o ecuație stoechiometrică bine definită. Nu acesta este cazul la descompunerea vaporilor de alcool pe oxizi metalici, care dau: eter etilic, etilenă, acetaldehidă, apă și hidrogen. In aceste cazuri trebue să se facă o analiză complectă a amestecului de reacție.

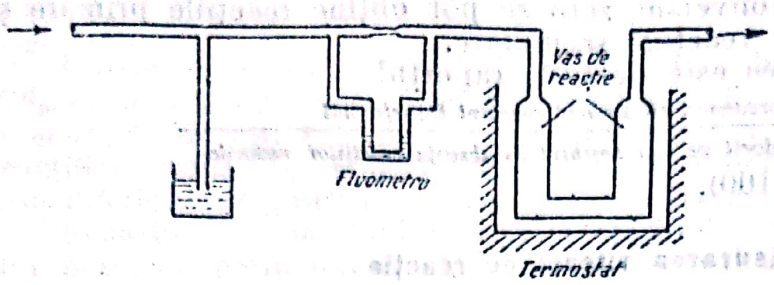


Fig. 4. Aparat pentru aplicarea metodei dinamice.

Metoda statică se aplică într'un mod foarte simplu la o reacție de gaze cu variație a numărului de moli. Fig. 3 reprezintă un aparat utilizat adeseori în acest scop. La începutul determinării se trece un curent de gaz în vasul de reacție și apoi se observă variația presiunii în spațiul de reacție, — volumul vasului de depozitare și temperatura fiind cunoscute. In loc de manometre cu mercur se pot folosi manometre cu spirale de cuarț sau de sticlă.

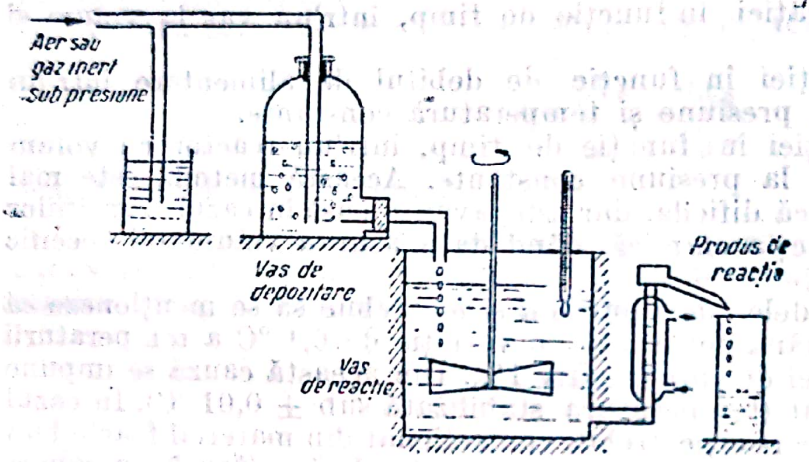


Fig. 5. Instalație de laborator pentru metoda dinamică.

b) O instalație simplă pentru aplicarea *metodei dinamice* este reprezentată schematic în fig. 4.

Timpul de contact se obține prin relația:

$$t = \frac{V_l}{V} \cdot \frac{273}{T},$$

în care:

V — este debitul de alimentare, în volume, în unitatea de timp;

T — temperatura termostatului, în °K;

V_l — volumul liber al vasului de reacție.

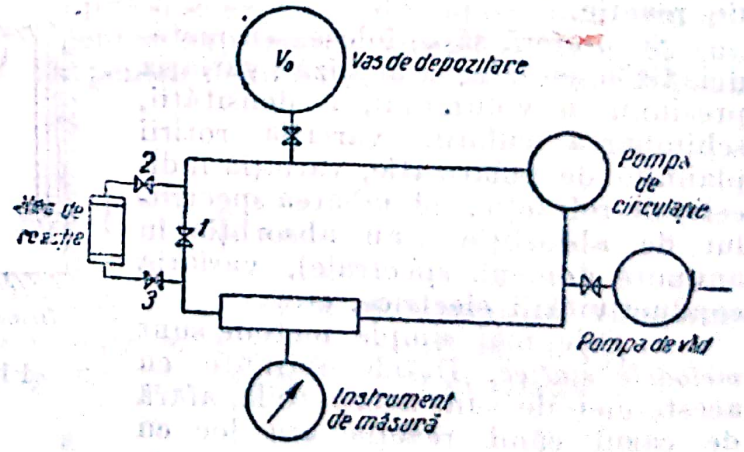


Fig. 6. Schema unei instalații de circulație.

O instalație de laborator pentru metoda dinamică este reprezentată schematic în fig. 5; instalația se utilizează pentru soluții.

O instalație cu circulație este reprezentată în fig. 6; la început se evacuează conținutul; apoi se închid robinetele, se dă drumul din V_0 unei cantități de gaz și se circulă gazul prin partea dreaptă a instalației. Se închide robinetul *1*, se deschid robinetele *2* și *3*, și gazul trece prin întreaga instalație.

Variația concentrației se măsoară cu una dintre metodele fizico-chimice enumerate mai sus. Timpul de contact este dat, în acest caz, de relația:

$$t = \tau_m \frac{V_l T_a}{V_a T - V_l (T - T_a)},$$

în care τ_m este durata măsurării;

V_l — volumul de reacție;

V_a — volumul aparaturii;

T — temperatura vasului de reacție;

T_a — temperatura celeilalte părți a instalației.

Termenul de corecție $(T - T_a)$ poate fi adeseori neglijat.

TEORIA VITEZEI DE REACȚIE

1. Coeficientul de temperatură

Constanta de viteză crește, în mare măsură, cu creșterea temperaturii, dublându-se sau chiar triplându-se pentru fiecare creștere cu 10 °C a temperaturii; *coeficientul de temperatură* se exprimă prin raportul:

$$\frac{k_{T+10}}{k_T} \approx 2 - 3 \text{ (pentru reacții omogene)},$$

în care:

k_T este constanta de viteză pentru temperatura T;

k_{T+10} — constanta de viteză pentru temperatura $T + 10$.

Această metodă de exprimare a efectului temperaturii asupra vitezei de reacție este cu totul aproximativă.

2. Ecuația lui Arrhenius

Ecuația lui Arrhenius constituie un mod satisfăcător de exprimare a influenței temperaturii asupra vitezei de reacție:

$$k_T = A\, e^{-\frac{E}{RT}}, \tag{72}$$

în care A este o constantă (pentru reacția respectivă) și E este *energia de activare*, care are o mare importanță în teoria vitezei de reacție. Valorile lui A și E se determină, experimental, prin măsurări ale constantei de viteză, la cel puțin două temperaturi [direct din relația (72) sau prin reprezentarea grafică a dreptei

$$\ln k = -\frac{E}{RT} + \ln A;$$

în coordonate $\ln k$, $1/T$; coeficientul unghiular al dreptei este $-E/R$].

Scanned with OKEN Scanner

Pentru explicarea ecuației (72), Arrhenius admite în fiecare sistem, la echilibru, prezența moleculelor normale și „activate"; numai moleculele „activate" iaru parte la reacția chimică. Energia de activare E, reprezintă diferența de energie între starea activată și cea normală a moleculei (pe mol de substanță).

Ecuația lui Arrhenius este legată de factorul bine cunoscut al lui Bolzmann $e^{-\frac{E}{RT}}$. Acest factor reprezintă probabilitatea ca o moleculă să aibă un exces de energie E, la temperatura T. Dacă energia este restrânsă la energie de translație, cu două componente pentru fiecare moleculă, sau cu o componentă pentru două molecule, statistica clasică a lui Boltzmann-Maxwell calculează fracțiunea din numărul total de molecule cu un conținut mai mare de energie decât valoarea E:

$$\frac{n_E}{n} = \frac{1}{RT}\int_E^\infty e^{-\frac{E}{RT}}\,dE = e^{-\frac{E}{RT}}, \qquad (73)$$

n_E fiind numărul de molecule cu energie de translație cu două componente mai mari decât E pe mol, și n, numărul total de molecule.

Constanta A se numește *factor de frecvență*, deoarece reprezintă numărul total de ciocniri între două molecule de reactanți; în ecuația lui Arrhenius, A este considerat independent de temperatura de reacție.

Ecuația lui Arrhenius interpretează în mod satisfăcător rezultatele experimentale. Trebue să se remarce că creșterea importantă a constantei de viteză cu temperatura este datorită numai factorului exponențial. Din date experimentale s'a putut generaliza că reacțiile cu o energie de activare sub 10 kcal/mol se produc, practic, instantaneu la temperatura ordinară, cele cu o energie de activare între 10 și 70 kcal/mol au o viteză de reacție măsurabilă, iar cele cu energia de activare superioară valorii de 70 kcal/mol au o viteză practic nulă.

3. Teoria stării de transiție sau a complexului activat

O teorie complectă a vitezei de reacție trebue să interpreteze cele două cantități: A — factorul de frecvență, și E — energia de activare din ecuația lui Arrhenius.

Teoria stării de transiție dă semnificația fizică a energiei de activare; energia potențială a sistemului care reacționează depinde de coordonatele spațiale ale nucleilor atomici, și, când sistemul evoluează dela substanțele reactante la produsele formate, energia variază în mod continuu, trecând printr'un maxim căruia îi corespunde starea de transiție. Această succesiune continuă de configurații se numește *„calea de reacție"*; diferența dintre energia potențială a stării de transiție și cea a stării inițiale este energia de activare pentru „calea de reacție" considerată.

Complexul activat (starea de transiție) se descompune cu o viteză definită în produsele de reacție. Intr'o „cale de reacție" trebue să se deosebească, aproximativ, patru stări:

a) starea inițială, înainte ca sistemul să fi început să reacționeze;
b) starea polarizată, care corespunde începerii reacției;
c) starea de transiție, care corespunde energiei potențiale maxime (configurația corespunzătoare schimbului de electroni);
d) starea finală, care corespunde formării produselor de reacție în forma lor finală.

Scanned with OKEN Scanner

Formarea stării de transiție trebue considerată ca fiind caracteristică tuturor reacțiilor chimice (chiar și pentru unele procese fizice cu viteză măsurabilă). Considerând, de exemplu, reacția :

$$A + BC = AB + C,$$

atomul A se apropie treptat de molecula BC, în care atomii vibrează la distanța normală ; atât timp cât reactanții sunt relativ depărtați unul de altul, energia potențială a sistemului este neschimbată, dar la apropierea lui A de BC, energia potențială crește. Această creștere continuă până la o configurație care corespunde stării de transiție și care poate fi reprezentată prin $A—B—C$; de aici mai departe, A poate rămâne combinat cu B, dând $AB + C$, sau B poate rămâne combinat cu C :

$$\underset{\text{stare inițială}}{A + BC} \rightleftharpoons \underset{\text{complex activat}}{A - B - C} \rightleftharpoons \underset{\text{stare finală}}{AB + C}$$

In ambele direcții de descompunere a complexului activat, energia potențială scade ; complexul activat corespunde maximului de energie potențială.

4. Curbele de energie potențială

Atomul reprezintă un sistem constituit din nucleu și din electroni ; din punct de vedere chimic, energia internă atomică este dată de energia electronilor. Această energie este formată din trei termeni, pozitivi, în cazul când măresc energia totală a sistemului atomic și molecular, și negativi, în cazul invers :

a) energia cinetică a electronilor este pozitivă ;

b) energia atracției coulombiene între electroni și nucleu este negativă (electronii sunt considerați cu energia zero la infinit) ;

c) energia interacțiunii coulombiene între electroni (repulsie) cu valoare pozitivă (nulă în cazul a doi electroni la distanța infinită).

In cazul când atomul este în mișcare, energia cinetică a atomului trebue inclusă în energia totală ; în cele ce urmează se presupune că atomul este în repaus.

Atomii sau ionii izolați sunt stabili, datorită valorii negative a sumei celor trei termeni energetici ; deci atracția electronilor de către nucleu depășește energia cinetică a electronilor și energia lor de repulsie.

Un grup de atomi izolați unul de altul, într'un mediu cu temperatura joasă, ajung în starea de echilibru care corespunde nivelului de energie minimă. Termodinamica exprimă această tendință prin minimul de energie liberă F :

$$F = E - TS,$$

E fiind energia internă a sistemului, și S, entropia. La temperaturi foarte joase, termenul TS poate fi neglijat și cea mai stabilă stare corespunde energiei interne minime.

La temperaturi înalte, termenul TS are o influență importantă în determinarea stării echilibrului ; pentru un sistem atomic, entropia S este dată de relația cunoscută :

$$S = k_B \ln N(E)$$

în care k_B este constanta lui Boltzmann, și $N(E)$ — numărul de stări independente în care sistemul are energia E. Prin ridicarea temperaturii, sistemul trece în stări de desordine mai perfectă.

Scanned with OKEN Scanner

Dacă atomii unui sistem interacționează, energia totală este dată de suma a cinci termeni; trei dintre aceștia sunt identici cu a, b, c, al patrulea termen corespunde energiei de respingere între nucleii atomici, iar al cincilea corespunde energiei cinetice a nucleilor. Al patrulea termen este neglijabil în cazul când atomii sunt separați unul de altul, dar devine apreciabil îndată ce atomii se apropie la distanța de interacțiune.

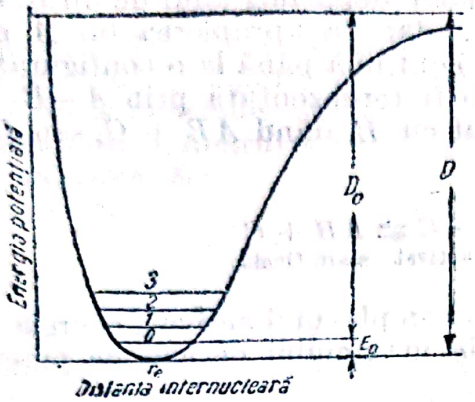


Fig. 7. Curba energiei potențiale.

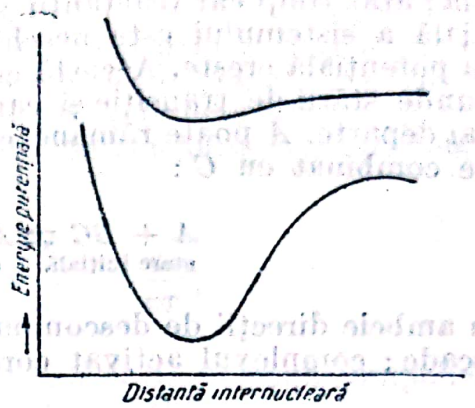


Fig. 8. Curba energiei potențiale pentru două niveluri electronice.

In cazul cel mai simplu, energia cinetică corespunde vibrației atomilor. Intr'o moleculă biatomică, dacă oscilațiile sunt armonice, curba potențială care reprezintă variația energiei potențiale cu distanța interatomică este o parabolă. Din cauza oscilațiilor anarmonice, curba energiei are forma din fig. 7. Minimul acestei curbe poate fi considerat ca având energia zero; energia de vibrație este dată de ecuația:

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) hc\,\omega_e - \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 hc\,x\,\omega_e + \ldots$$

în care:

V este un număr cuantic, care poate lua valorile 0, 1, 2, 3 ... pentru care corespund nivelurile de energie 0, 1, 2, 3, indicate în figură;
ω_e — frecvența de echilibru, în cm^{-1};
x — „constanta de anarmonicitate";
h — constanta lui Planck;
c — viteza luminii;

Energia punctului zero, E_0, (pentru $v = 0$) este dată de relația:

$$E_0 = \frac{1}{2} hc\,\omega_e - \frac{1}{4} hc\,x\omega_e + \frac{1}{8} hc\,y\omega_e \ldots$$

Pentru atomi depărtați la infinit, energia se apropie de o constantă egală cu suma energiilor atomilor izolați; energia potențială corespunzătoare acestui nivel este energia de disociație în atomi a moleculei. Intre energia de disociație ipotetică, la 0 °K, $\mathcal{D}_0$, măsurată față de E_0, și energia de disociație, $\mathcal{D}_e$ măsurată față de minimul curbei, și care reprezintă energia maximă de vibrație, există relația imediată:

$$\mathcal{D} = \mathcal{D}_0 + E_0.$$

Scanned with OKEN Scanner

Curba energiei potențiale pentru o moleculă biatomică poate fi reprezentată, aproximativ, prin ecuația:

$$U(r) = \mathcal{D}\left[1 - e^{-a(\bar{r} - \bar{r}_e)}\right]^2 \quad \text{(față de maximul curbei)} \qquad (74)$$

în care:

$\bar{r}$ este distanța dintre atomi;

$\bar{r}_e$ — distanța în starea de echilibru (la minimum de energie potențială);

a — constanta pentru o moleculă anumită;

$\mathcal{D}$ — energia de disociație.

$U(r)$ este minim pentru $\bar{r} = \bar{r}_e$; pentru apropieri mari, energia crește repede din cauza forțelor de respingere mari, exercitate între nuclei.

Fig. 8 reprezintă energia potențială pentru două niveluri electronice: pentru cel mai coborît și pentru nivelul imediat superior (primul nivel excitat).

Pentru moleculele biatomice, starea excitată intervine numai la temperaturi foarte înalte sau numai în cazul excitării moleculei cu radiații de energie suficient de mare.

Energia cinetică corespunzătoare rotației și translației moleculei biatomice este neglijabilă, în cele mai multe cazuri, și nu este luată în considerație decât în cazuri speciale.

In cazul moleculelor poliatomice, pozițiile posibile ale tuturor nucleilor pot fi descrise prin $3n$ (n fiind numărul de atomi) coordonate; o diagramă exactă a energiei potențiale poate fi reprezentată într'un spațiu cu mai multe dimensiuni.

Deobicei se folosește o metodă simplă de reprezentare a energiei, tot într'o diagramă cu două dimensiuni, în care axa orizontală simbolizează mai multe coordonate necesare la descrierea poziției nucleilor (coordonata de configurație). Diagrama din fig. 9 reprezintă o secțiune în suprafața de energie a moleculei poliatomice.

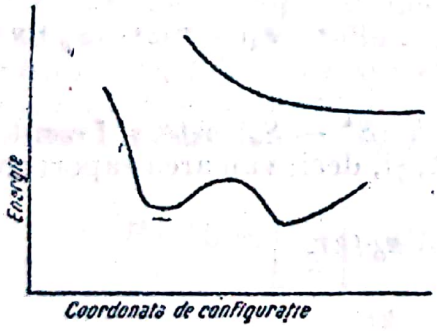


Fig. 9. Secțiune în suprafața de energie a moleculei poliatomice.

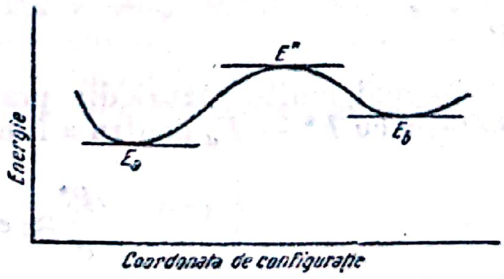


Fig. 10. Diagrama energiei electrocice corespunzătoare reacției de isomerizare.

Reacția chimică poate fi descrisă într'o diagramă de același tip, abscisa fiind dată de coordonata de configurație sau de lungimea dealungul „căii de reacție".

Cel mai simplu tip de proces chimic care poate fi luat în considerație este o reacție de isomerizare, în care molecula suferă o rearanjare interioară; în acest caz, diagrama energiei electronice corespunzătoare reacției este redată în fig. 10.

Scanned with OKEN Scanner

Coordonatele de configuraţie $x = a$ şi $x = b$ corespund formelor isomere ale moleculei. E_a şi E_b corespund valorilor minime ale energiei celor două stări isomere. In fiecare stare au loc oscilaţii în jurul valorilor de echilibru ale coordonatei de configuraţie.

Trecerea între cele două minime se face dealungul unui anumit drum pe suprafaţa de energie potenţială, şi anume prin „şeaua" de înălţime E^*. In concordanţă cu mecanica statistică, probabilitatea relativă ca molecula izolată să se găsească pe un punct dat x, pe suprafaţa de energie, este dată de factorul lui Boltzmann

$$P(x) = e^{-F(x)/RT}, \tag{75}$$

$F(x)$ fiind energia liberă pentru un mol de substanţă cu coordonata de

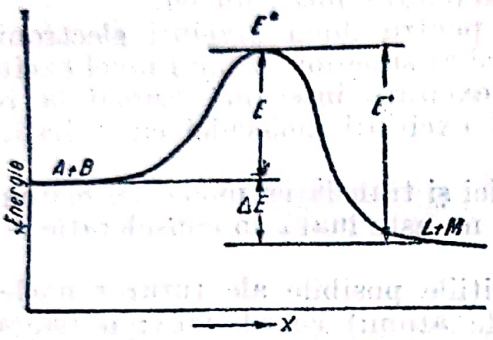


Fig. 11
Curba energiei potenţiale în cazul unei reacţii exoterme

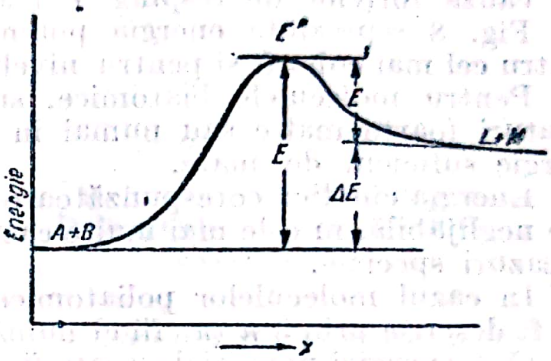


Fig. 12
Curba energiei potenţiale în cazul unei reacţii endoterme

configuraţie x. Raportul dintre probabilitatea ca sistemul să se găsească în punctul de şea cu energia E^* şi entropia S^*, şi probabilitatea să se găsească în minimul de energie a (E_a şi S_a) este :

$$\frac{P^*}{P} = e^{-(E^* - TS^*)/RT}\, e^{(E_a - aT)/RT} = e^{-[(E^* - E_a) - T(S^* - S_a)]/RT}. \tag{76}$$

In cele mai multe cazuri din practică, $T(S^* - S_a)$ este suficient de mic în comparaţie cu $E^* - E_a$ pentru a fi neglijat, şi, deci, valoarea raportului este :

$$\frac{P^*}{P} \approx e^{-(E^* - E_a)/RT}. \tag{77}$$

Diferenţa :

$$E = E^* - E_a \tag{78}$$

este energia de activare pentru trecerea din configuraţia a spre b, şi, asemănător :

$$E' = E^* - E_b \tag{79}$$

este energia de activare în trecerea dela configuraţia b spre a.

Deoarece punctul de „barieră" E^* nu reprezintă o configuraţie stabilă, numai o fracţiune mică a moleculelor au o configuraţie apropiată de aceasta la un moment dat ; acestea se numesc moleculele *„în stare activată"*.

In cazul unei reacţii mai complicate,

$$A + B \rightleftharpoons L + M,$$

se aplică principiile indicate mai sus, moleculele A şi B formând un sistem cu o suprafaţă de energie care are un palier corespunzător configuraţiilor care nu duc la interacţiune.

Complexul activat corespunde energiei potenţiale maxime.

Fig. 11 se referă la o reacţie exotermă, iar fig. 12, la o reacţie endotermă, $\Delta E = E - E'$ reprezentând efectul energetic total al reacţiei.

5. Calculul teoretic al energiei de activare

O aplicaţie interesantă a mecanicei cuantice, în cazul unui sistem cu mai mulţi electroni, constă în calculul energiei de activare a unei reacţii chimice. Considerând reacţia :

$$WX + YZ = WY + XZ,$$

fiecare legătură atomică fiind constituită de o pereche de electroni, reacţia poate fi privită ca o rearanjare a perechilor de electroni, conform schemei :

$$\begin{array}{ccc} W-X & & W\ \ X \\ & \rightarrow & |\ \ \ | \\ Y-Z & & Y\ \ Z \end{array}$$

In reactanţi, distanţele dintre W şi Y şi între X şi Z sunt mari ; în produse, cazul este invers. Problema constă în evaluarea energiei unui sistem de patru electroni, a cărui configuraţie se schimbă dela cea reprezentată prin $WX + YZ$ la cea reprezentată de $WY + XZ$. In principiu, trebue rezolvată ecuaţia :

$$E = Q + \left\{ \frac{1}{2} \left[(\alpha - \beta)^2 + (\beta - \gamma)^2 + (\gamma - \alpha)^2 \right] \right\}^{\frac{1}{2}}, \qquad (80)$$

unde Q este energia coulombiană, iar α, β, γ sunt integralele de schimb, evaluate utilizând anumite „funcţii proprii" pentru diferite distanţe internucleare (asemănător dar mai complicat decât cazul moleculei de hidrogen, rezolvat de Heitler şi London). Pentru calculul energiei de activare se utilizează *metode semiempirice*, folosind atât date experimentale, cât şi rezultate ale mecanicei cuantice. In cazul sistemului de patru electroni *abcd*, considerând electronii *c* şi *d* la distanţă infinită de *a* şi *b*, termenii cu *c* şi *d* din ecuaţia generală a lui E dispar :

$$E = Q \pm \left[\frac{1}{2} \left\{ (ab) + (cd) - (ac) - (bd) \right\}^2 + \right.$$

$$\left. + \frac{1}{2} \left\{ (ac) + (bd) - (bc) - (ad) \right\}^2 + \frac{1}{2} \left\{ (bc) + (ad) - (ab) - (cd) \right\}^2 \right]^{\frac{1}{2}} \qquad (81)$$

şi energia sistemului se reduce la :

$$E_{ab} = Q + (ab). \qquad (82)$$

Ecuaţia (80) este dedusă din (81), înlocuind integralele de schimb : $\alpha = (ab) + (cd)$, $\beta = (ac) + (bd)$ şi $\gamma = (bc) + (ad)$. Din cele două soluţii prevăzute de relaţia (81), soluţia cu + reprezintă valoarea cea mai mică a energiei, deoarece integralele coulombiene şi de schimb sunt negative. Ecuaţia (82) se poate scrie :

$$E_{ab} = A_1 + \alpha_1 \qquad (83)$$

și expresii analoage se pot scrie pentru energia sistemului *cd* pentru *a* și *b* la infinit, etc., cum indică schematic fig. 13.

Energia coulombiană (clasică) este aditivă și, deci, Q este egală cu suma celor șase energii coulombiene pentru perechile de electroni separate.

Suma celor doi termeni de energie poate fi calculată, aproximativ pentru diferite distanțe între cei doi atomi, prin ecuațiile de tipul ecuației (74), folosind date spectroscopice. Deoarece este necesară cunoașterea separată a valorilor energiei coulombiene și de schimb, se presupune că energia coulombiană constituie 10-20% din energia totală de legătură: pentru electronii 1*s* se consideră, pe baze semiempirice, că energia coulombiană este de 15% din energia totală de legătură; pentru electronii *s* cu numere cuantice principale mai mari, proporția se mărește.

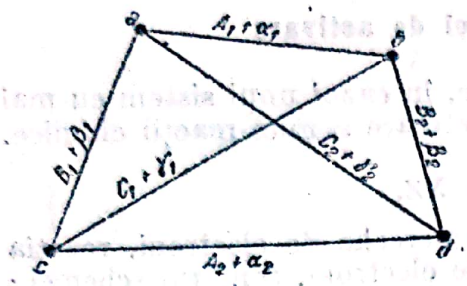


Fig. 13. Schema sistemului cu patru electroni.

Pentru reacția $WX + YZ = WY + XZ$, trebue, deci, să fie cunoscute șase ecuații de tipul (74) pentru șase molecule biatomice WX, YZ, WY, XZ, WZ și XY și, dacă aceste ecuații sunt cunoscute, este posibil calculul separat al cantităților A_1, A_2, A_3, A_4, A_5, A_6, a căror sumă este Q, și α_1, α_2, α_3, α_4, α_5, α_6 pentru o distanță interatomică oarecare. Cu aceste date, energia corespunzătoare sistemului de patru electroni poate fi calculată din ecuația (80). In acest mod, natura „căii de reacție" dela starea inițială la starea finală este definită, și, deasemenea, este determinată și energia stării de tranziție.

Din cauza numărului mare de distanțe internucleare independente, care intervin în problema celor patru atomi, rezultatele sunt greu de interpretat; raționamentul poate fi aplicat în cazul reacției:

$$X + YZ = XY + Z,$$

cu trei atomi, presupunând electroni 1*s*. Prin intermediul celor trei ecuații de tipul (74), energia sistemului de trei electroni se calculează cu o ecuație identică cu ecuația (80), unde $\alpha = (ab)$, $\beta = (ac)$ și $\gamma = (bc)$.

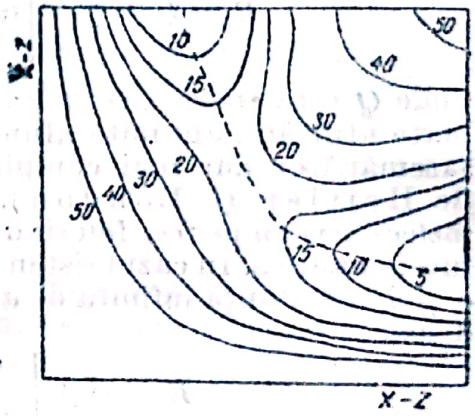


Fig. 14. Suprafața de energie potențială.

Această energie este calculată ca funcție de două distanțe internucleare $Y - Z$ și $X - Y$; în starea inițială, $Y - Z$ este mic față de X-Y, care este mare, iar în starea finală, invers. Calculul este simplificat, dacă se presupune că cei trei atomi sunt așezați în linie dreaptă, deoarece aceasta este dispoziția corespunzătoare energiei potențiale minime.

Energia E depinde de cele două distanțe internucleare și poate fi reprezentată într'un sistem de axe rectangulare E, $Y - Z$, $X - Y$. Este mai simplu să se deseneze, în planul $Y-Z$, $X-Y$, curbele de nivel ale suprafeței E $(Y-Z, X-Y)$.

Diagramele obținute variază dela un caz la altul, dar aspectul general este cel indicat în fig. 14. Nivelurile sunt exprimate, deobicei, în kcal/mol, nivelul zero fiind nivelul stării inițiale.

Figura arată că suprafața E constă din două „văi", fiecare paralelă la una dintre axele coordonate, separate printr'o „șea". Firul văilor reprezintă „calea de reacție"; punctele acestei linii nu corespund unei configurații stabile decât în

cele două văi, în starea iniţială şi în cea finală. Înălţimea „barierei de potenţial" faţă de nivelul văilor reprezintă energia de activare a reacţiei. Trecerea prin bariera de potenţial nu se poate face, deoarece durata ciocnirii moleculare este foarta scurtă, timpul de contact atât de mic nepermiţând să se producă „efectele tunel", de probabilitate destul de mică (durata şocului molecular este de circa 10^{-13} s). Dacă moleculele reactanţilor sunt fixate pe un adsorbent solid, durata de contact se ridică până la o secundă şi „efectul tunel" poate avea un rol important.

Reacţia se va accelera, ca şi cum bariera de potenţial este coborîtă, deci energia de activare este micşorată, cum se va arăta mai departe, în cazul catalizei.

In modul arătat mai sus s'a calculat energia de activare a câtorva reacţii. Dar, în general, rezultatele nu sunt satisfăcătoare. Chiar în cazurile cele mai simple, eroarea depăşeşte 100%. Totuşi, calculele energiei de activare, în cazul reacţiilor de substituţie în nucleul benzenic, deşi sunt laborioase, au arătat că ideile principale ale acestei teorii au o bază solidă.

Situaţia actuală se poate schimba în viitor, în urma desvoltării tehnicii potrivite de calcul, deoarece dificultăţile cele mai mari sunt constituite de aplicarea cantitativă a teoriei, prin rezolvarea ecuaţiilor.

6. Teoria ciocnirilor moleculare eficace

Teoria cinetică a gazelor permite o interpretare a factorului de frecvenţă A din ecuaţia (72). In cazul unei reacţii bimoleculare (de aceeaşi specie moleculară), numărul de molecule care reacţionează pe un centimetru cub într'o secundă, este

$$\frac{dx}{dt} = Ze^{-E/RT}, \tag{84}$$

Z fiind numărul de molecule care se ciocnesc două câte două pe un centimetru cub într'o secundă. Reacţia este de tipul reacţiei (18); deci:

$$\frac{dx}{dt} = kn^2, \tag{85}$$

k fiind constanta de viteză şi n, concentraţia în molecule pe centimetru cub. Din relaţiile (84) şi (85) rezultă:

$$k = \frac{Z}{n^2} e^{-E/RT}. \tag{86}$$

Valoarea lui Z este cunoscută din teoria cinetică:

$$Z = 4n^2\sigma^2\left(\frac{\pi RT}{M}\right)^{\frac{1}{2}}, \tag{87}$$

unde σ este diametrul de ciocnire al moleculei, şi M este greutatea moleculară. Ecuaţia (86) devine:

$$k = 4\sigma^2\left(\frac{\pi RT}{M}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-E/RT} = Z_0 e^{-E/RT}, \tag{88}$$

Z_0 fiind egal cu A din ecuaţia (72). In general, Z_0 se numeşte *factor de ciocnire*

In cazul când reacţia bimoleculară se produce între două specii moleculare diferite:

$$Z_{1,2} = \sigma^2 \left(\frac{8\pi RT\,(M_1 + M_2)}{M_1 M_2} \right)^{\frac{1}{2}},$$

unde σ este diametrul mediu de ciocnire, şi M_1 şi M_2 sunt greutăţile moleculare.

In cazul reacţiilor trimoleculare, numărul de ciocniri trimoleculare este de circa 1 000 de ori mai mic decât numărul ciocnirilor bimoleculare (la 1 at):

$$Z_3 \approx 2\sqrt{2}\,\pi\, n^3 \sigma^5 \left(\frac{\pi RT}{M} \right)^{\frac{1}{2}}$$

şi, din această cauză, reacţiile trimoleculare sunt mai puţin probabile.

Ecuaţiile (86—88) sunt valabile pentru reacţiile simple omogene; ele nu pot fi aplicate însă reacţiilor înlănţuite sau reacţiilor eterogene. In numeroase cazuri, viteza de reacţie calculată este mai mare decât viteza de reacţie determinată experimental; ecuaţia (88) se modifică introducând un factor de probabilitate sau un factor steric, φ, care ţine seamă de abaterile dela cazul ideal (88):

$$k = \varphi\, Z_0\, e^{-E/RT}; \qquad (89)$$

φ variază între unitate şi 10^{-8}, după natura reacţiei.

7. Teoria vitezei absolute de reacţie

Din calculul teoretic al energiei de activare se observă că, atunci când două molecule reacţionează, energia lor creşte până la un maxim şi apoi descreşte până la valoarea produselor de reacţie. Diferenţa dintre valoarea maximă a energiei şi energia reactanţilor reprezintă energia de activare a procesului.

Aceste concluzii pot fi generalizate în cazul tuturor proceselor chimice; se presupune că în aceste procese, atomice sau moleculare, care necesită o energie de activare, atomii sau moleculele formează întâi o *stare activată* sau un *complex activat*. Aceste complexe se situează pe vârful barierei de potenţial şi viteza de reacţie este dată de viteza cu care complexul activat trece bariera energetică, între starea iniţială şi starea finală.

Se poate arăta că o configuraţie corespunzătoare vârfului barierei de energie, deci o configuraţie corespunzătoare sistemului în starea de complex activat, are proprietăţile unei molecule obişnuite, cu excepţia că o frecvenţă de vibraţie normală are o valoare imaginară. Cu alte cuvinte, complexul activat poate fi considerat ca având grade de libertate de translaţie şi de rotaţie asemenea unei molecule normale; complexul este stabil pentru toate modurile de vibraţie, adică pentru toate deplasările atomice, cu excepţia vibraţiei pe direcţia „căii de reacţie", care duce la descompunere.

Acest mod de a privi problema vitezei de reacţie duce la o metodă mai complectă şi generală de calcul al vitezei de reacţie, prin folosirea numai a unor proprietăţi fizice fundamentale, ca: dimensiuni, frecvenţe de vibraţie, masă, etc., ale moleculelor care reacţionează. Deobicei, metoda este numită teoria vitezei absolute de reacţie şi dă factorului de frecvenţă din ecuaţia lui Arrhenius o semnificaţie mai complectă. Teoria ciocnirilor eficace nu este satisfăcătoare decât în anumite cazuri.

Scanned with OKEN Scanner

După cum s'a arătat, complexul activat poate fi studiat prin metode statistice, întocmai ca moleculele normale, prin adăugarea unui grad de libertate corespunzător „căii de reacţie" la cele trei grade de libertate de translaţie. (Deoarece o moleculă cu n atomi are, în total, $3n$ grade de libertate şi complexul activat are un grad de libertate de translaţie suplimentar, numărul gradelor de libertate de vibraţie este mai mic cu o unitate decât numărul corespunzător unei molecule normale cu acelaşi număr de atomi).

Considerând o reacţie între A şi B, care formează complexul activat $x^{\ddagger}$, ca stare intermediară în reacţia:

$$A + B \rightarrow x^{\ddagger} \rightarrow \textit{produse de reacţie}$$

în cazul unei curbe de energie potenţială cu maxim relativ turtit, gradele de libertate ale complexului activat pot fi tratate statistic, ca o translaţie într'o singură direcţie.

Dacă complexul activat este considerat în echilibru cu reactanţii:

$$A + B \rightleftarrows X^{\ddagger},$$

i se pot aplica rezultatele mecanicei statistice. Conform mecanicei statistice, viteza medie a moleculelor este dată de:

$$\bar{c} = \frac{\int_0^\infty c^3 e^{-mc^2/2k_BT}\,dc}{\int_0^\infty c^2 e^{-mc^2/2k_BT}\,dc} = \frac{\frac{1}{2}\left(\frac{2k_BT}{m}\right)^2}{\frac{\pi^{1/2}}{4}\left(\frac{2k_BT}{m}\right)^{3/2}} = \left(\frac{8k_BT}{\pi m}\right)^{\frac{1}{2}}$$

iar valoarea medie a componentei vitezei în direcţia axei Ox:

$$\bar{\dot{x}} = \frac{\int_0^\infty \dot{x}\, e^{-m\dot{x}^2/2k_BT}\,d\dot{x}}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-m\dot{x}^2/2k_BT}\,d\dot{x}} = \left(\frac{k_BT}{2\pi m}\right)^{\frac{1}{2}}. \qquad (90)$$

Această valoare reprezintă viteza medie cu care complexul activat trece peste bariera de energie, dealungul coordonatelor de descompunere. In această ecuaţie, m trebue să fie masa efectivă a complexului activat în direcţia descompunerii.

Este indicat să se definească arbitrar o „stare activă", care se găseşte în vârful barierei de energie, într'o groapă de potenţial cu lungimea δ (δ nu intră în relaţiile finale).

Durata medie τ, necesară unui complex activat pentru ca să treacă prin „starea activă" definită, este, deci:

$$\tau = \frac{\delta}{\bar{\dot{x}}} = \delta\left(\frac{2\pi m}{k_BT}\right)^{\frac{1}{2}}. \qquad (91)$$

Fracţiunea de complecşi activaţi care trec bariera de energie în unitatea de timp este $1/\tau$; dacă $c_{\ddagger}$ este numărul de complecşi activaţi în unitatea de volum în „starea activată", numărul de complecşi activaţi care trec bariera în unitatea de volum şi în unitatea de timp este: $c_{\ddagger}/\tau$ şi, dacă prin trecerea

peste bariera de energie fiecare complex se descompune în produsele de reacţie. $c_{\ddagger}/\tau$ reprezintă viteza de reacţie.

$$\text{Viteza de reacţie} = \frac{c_{\ddagger}}{\tau} = c_{\ddagger}\left(\frac{k_B T}{2\pi m}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{1}{\delta}. \tag{92}$$

Constanta de viteză, k, în termeni de concentraţie, în cazul sistemelor ideale, este dată de relaţia :

$$k = \frac{\textit{viteza de reacţie}}{c_A c_B \ldots} = \frac{c_{\ddagger}}{c_A c_B \ldots}\left(\frac{k_B T}{2\pi m}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{1}{\delta}. \tag{93}$$

Deoarece s'a presupus că reactanţii sunt în echilibru cu complexul activat, se poate scrie valoarea constantei de echilibru :

$$K_c^{\ddagger} = \frac{c_{\ddagger}}{c_A c_B \ldots} \tag{94}$$

în cazul unui sistem ideal, şi, în general :

$$K_a^{\ddagger} = \frac{a_{\ddagger}}{a_A a_B \ldots}. \tag{95}$$

Termodinamica statistică exprimă constanta de echilibru în termeni de funcţiile de distribuţie respective :

$$K_p = \frac{\left(\frac{Q^0}{N}\right)^{\nu}_{\textit{produse}}}{\left(\frac{Q^0}{N}\right)^{\nu}_{\textit{reactanţi}}} \cdot e^{-\Delta E_0^0/RT} \quad \text{şi} \quad K_c = \frac{\left(\frac{Q_c^0}{N}\right)^{l}_{L}\left(\frac{Q_c^0}{N}\right)^{m}_{M}\cdots}{\left(\frac{Q_c^0}{N}\right)^{a}_{A}\left(\frac{Q_c^0}{N}\right)^{b}_{B}\cdots} e^{-\Delta E_0^0/RT}. \tag{96}$$

Funcţiile de distribuţie Q^0 se referă la starea standard corespunzătoare la 1 Atm şi ΔE_0 reprezintă diferenţa dintre nivelurile zero ale produselor şi ale reactanţilor sau, cu alte cuvinte, variaţia de energie de reacţie la zero absolut, când toate moleculele sunt în starea cea mai coborîtă de vibraţie (de zero) şi de rotaţie ; Q_c^0 se referă la starea standard de concentraţie egală cu unitatea, iar N este numărul de molecule. Dacă se alege ca stare standard starea corespunzătoare unei molecule în unitatea de volum, relaţia (96), aplicată complexului activat, devine :

$$K_c^{\ddagger} = \frac{Q_{\ddagger}}{Q_A Q_B \ldots} \cdot e^{-E_0/RT}, \tag{97}$$

unde $E_0 = \Delta E_0^0$ este energia de activare (ipotetică) a procesului la zero absolut, diferenţa între energia complexului activat la nivelul zero şi a reactanţilor, la nivelul zero.

Deoarece energia de activare nu variază apreciabil cu temperatura, în primă aproximaţie se poate înlocui E_0 cu E, deci cu înălţimea barierei din suprafaţa de energie potenţială.

Scanned with OKEN Scanner

Din relaţiile (93), (94) şi (97) se obţine:

$$k = \frac{Q'_{\neq}}{Q_A Q_B \dots} \left(\frac{k_B T}{2\pi m}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{1}{\delta} e^{-E_0/RT}. \tag{98}$$

Funcţia de distribuţie a complexului activat $Q'_{\neq}$ include efectul gradului de libertate de translaţie, corespunzător „căii de reacţie" şi, deci:

$$Q'_{\neq} = Q_{t(1)} \, Q_{\neq}, \tag{99}$$

unde $Q_{t(1)}$ reprezintă funcţia pentru un grad de libertate de translaţie, şi $Q_{\neq}$ funcţia de distribuţie a complexului activat, excluziv $Q_{t(1)}$.

Deoarece mecanica statistică arată că:

$$Q_{t(1)} = \frac{(2\pi m k_B T)^{\frac{1}{2}}}{h} \delta,$$

expresia constantei de viteză devine:

$$k = \frac{k_B T}{h} \cdot \frac{Q_{\neq}}{Q_A Q_B \dots} \cdot e^{-E_0/RT}. \tag{100}$$

Trebue remarcat că, prin înmulţirea celor doi factori corespunzător proprietăţilor complexului activat dealungul căii de reacţie, $\frac{(2\pi m k_B T)^{\frac{1}{2}}}{h}$ şi $\left(\frac{k_B T}{2\pi m}\right)^{\frac{1}{2}}$, s'a ajuns la $\frac{k_B T}{h}$, factor independent de natura reactanţilor sau a reacţiei. El este o constantă universală, cu dimensiuni de frecvenţă pentru o anumită temperatură; valoarea lui este $2 \cdot 10^{10} T s^{-1}$.

Funcţiile de distribuţie ale reactanţilor sunt cunoscute, iar datele necesare pentru complexul activat, adică dimensiunile şi frecvenţa de vibraţie, se obţin din suprafaţa de energie potenţială, calculată prin mecanica cuantică.

Datele complecte pentru calculul vitezei de reacţie sunt disponibile numai pentru câteva cazuri simple, dar pot fi folosite expresiile aproximative pentru funcţiile de distribuţie. Astfel, pentru reacţia între doi atomi A şi B:

$$A + B \rightarrow A \dots B \rightarrow AB.$$

Complexul activat $A \dots B$ are trei grade de libertate de translaţie şi două de rotaţie, întocmai ca o moleculă normală, şi:

$$Q_{\neq} = \frac{[2\pi (m_A + m_B) k_B T]^{\frac{3}{2}}}{h^3} \frac{8\pi^2 I k_B T}{h^2}, \tag{101}$$

primul factor corespunzând translaţiei, iar al doilea, rotaţiei.

Momentul de inerție I al complexului este dat de relația :

$$I = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \sigma^2,$$

în care σ este distanța dintre nucleii A și B în starea activată. Atomii A și B având numai grade de libertate de translație, funcțiile de distribuție corespunzătoare sunt :

$$Q_A = \frac{(2\pi m_A k_B T)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \text{ și } Q_B = \frac{(2\pi m_B k_B T)^{\frac{3}{2}}}{h^3}.$$

Expresia constantei de viteză pentru reacția dintre atomii A și B devine astfel :

$$k = \frac{k_B T}{h} \cdot \frac{\frac{[2\pi(m_A + m_B) k_B T]^{\frac{3}{2}}}{h^3} \frac{8\pi^2 k_B T}{h^2} \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \sigma_2}{\frac{(2\pi m_A k_B T)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \cdot \frac{(2\pi m_B k_B T)^{\frac{3}{2}}}{h^3}} e^{-E_0/RT} =$$

$$= \sigma^2 \left(8\pi k_B T \frac{m_A + m_B}{m_A m_B} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-E_0/RT}. \qquad (102)$$

Ecuația (102) este identică cu expresia obținută prin teoria ciocnirilor eficace. Numai în acest caz particular al reacției dintre doi atomi, teoria statistică descrisă mai sus dă același rezultat ca și teoria simplă a ciocnirilor eficace. Pentru reacții mai complicate, atât la numărătorul, cât și la numitorul expresiei (100) apar funcții de distribuție corespunzătoare gradelor de libertate interne și, din această cauză, constanta de viteză este mai mică decât cea calculată prin teoria ciocnirilor eficace, ceeace concordă cu rezultatele experimentale.

Funcția de distribuție complectă poate fi exprimată — ținând seamă de contribuția translației, q_T, de contribuția rotației q_K și a vibrației q_V, prin :

$$Q = q_T^t q_R^r q_V^v$$

pentru fiecare grad de libertate, t, r, v fiind numărul gradelor de libertate. Pentru o reacție între doi atomi A și B, valorile Q_A și Q_B sunt fiecare egale cu q_T^3, iar $Q_{\neq} = q_T^3 q_R^2$, contribuția vibrației fiind egală cu unitatea, iar factorul de frecvență :

$$A = \frac{k_B T}{h} \frac{q_R^2}{q_T^3},$$

care corespunde numărului de ciocniri Z.

Dacă raționamentul este extins în cazul general când A și B sunt molecule neliniare, compuse din a, respectiv din b atomi :

$$Q_A = q_T^3 q_R^3 q_V^{3a-6}; \quad Q_B = q_T^3 q_R^3 q_V^{3b-6}; \quad Q_{\neq} = q_T^3 q_R^3 q_V^{3(a+b)-7},$$

Scanned with OKEN Scanner

ceeace dă un factor de frecvenţă :

$$A = \frac{k_B T}{h} \frac{q_V^5}{q_T^5 q_R^3},$$

care reprezintă produsul φZ. Deoarece :

$$Z = \frac{k_B T}{h} \frac{q_R^2}{q_T^3},$$

urmează că factorul de probabilitate φ este :

$$\varphi = \frac{q_V^5}{q_R^5}.$$

La temperaturi obişnuite, q_V este, în general, apropiat de unitate, pe când q_R este de ordinul 10—100 şi, astfel, φ este cuprins între 10^{-5} şi 10^{-10}; cu cât moleculele reactanţilor sunt mai complexe, cu atât q_R are o valoare mai mare şi, deci φ, are o valoare mai mică.

In cazul moleculelor biatomice,

$$A = \frac{k_B T}{h} \frac{q_V^3}{q_T^3 q_R^3} \text{ şi, deci, } \varphi = \left(\frac{q_V}{q_R}\right)^3.$$

Deoarece q_R este, în general, de ordinul 10 în cazul acestor molecule, φ este de ordinul 10^{-1}, ceeace este în concordanţă cu datele experimentale.

Entalpia liberă şi entropia de activare. Ecuaţia obţinută prin teoria vitezei absolute de reacţie poate fi pusă sub altă formă, dacă $K^{\neq}$, constanta de echilibru, este exprimată în termeni de entalpie liberă de activare în stare standard $\Delta G^{\neq}$, prin ecuaţia cunoscută a termodinamicei :

$$-\Delta G^{\neq} = RT \ln K^{\neq}. \qquad (103$$

Deoarece $\Delta G^{\neq} = \Delta H^{\neq} - T\Delta S^{\neq}$,
din ecuaţia 103 rezultă :

$$K^{\neq} = e^{\Delta S^{\neq}/R} \; e^{-\Delta H^{\neq}/RT}. \qquad (104)$$

$\Delta S^{\neq}$ şi $\Delta H^{\neq}$ fiind entropia şi entalpia de activare, referite la starea standard.

Constanta de viteză se poate scrie :

$$k = \left(\frac{k_B T}{h}\right) e^{\Delta S^{\neq}/R} \, e^{-\Delta H^{\neq}/RT}. \qquad (105)$$

$\Delta H^{\neq}$ poate fi considerată egală cu energia de activare şi, prin comparaţie cu ecuaţia (89) :

$$\varphi Z = \left(\frac{k_B T}{h}\right) e^{\Delta S^{\neq}/R}. \qquad (106)$$

Scanned with OKEN Scanner

Deoarece numărul de ciocniri Z este constant, $k_B T/h$ este constant, factorul de probabilitate sau steric, φ, este legat de entropia de activare $\Delta S^{\neq}$. In cazul când această entropie este pozitivă, φ are o valoare mare și reacția este „normală" sau „rapidă" din punctul de vedere al teoriei ciocnirilor eficace, iar dacă $\Delta S^{\neq}$ este negativă, φ are o valoare mică și reacția este „lentă" din punctul de vedere al acestei teorii.

Trebue remarcat, din ecuațiile (104) și (105), că :

$$k = \left(\frac{k_B T}{h}\right) e^{-\Delta G^{\neq}/RT} \tag{107}$$

și, deoarece factorul $k_B T/h$ este independent de natura reacției, constanta de viteză a unei reacții este determinată de factorul $-\Delta G^{\neq}/RT$. Rezultă că entalpia liberă de activare determină viteza de reacție la o anumită temperatură și energia de activare (sau căldura de activare) se consideră numai în primă aproximație ca factor determinant al vitezei de reacție [ecuațiile (75) și (76); deasemenea ecuația (97); din relația $\Delta H^0 = \Delta E^0 + \Delta n\,(RT)$ rezultă imediat, la °K, $\Delta H_0^0 = \Delta E_0^0$].

Ecuațiile (105) și (107) permit calculul constantei de viteză, dacă $\Delta H^{\neq}$ și $\Delta S^{\neq}$ sunt cunoscute; teoria este generală, dar erorile fiind de 10—100% și chiar mai mari, rezultatele calculului nu constitue o bază de calcul pentru reactori.

In ecuațiile de mai sus, entalpia și entropia de activare sunt considerate constante într'un interval larg de temperatură, deoarece variația capacității calorice care însoțește activarea este neglijabilă. Acesta este numai cazul reacțiilor monomoleculare și nu poate fi extins la celelalte reacții; pentru aceste reacții se pot folosi valori medii, într'un interval dorit de temperatură.

Considernâd, în primă aproximație, $\Delta C_p^{\neq}$ constant, la formarea complexului activat se pot aplica relațiile cunoscute din termodinamică :

$$\Delta H^{\neq} = J_H^{\neq} + \Delta C_p^{\neq} T \quad \text{și} \quad \Delta S^{\neq} = J_S^{\neq} + \Delta C_p^{\neq} \ln T.$$

Experimental, valorile entalpiei și ale entropiei de activare se determină prin măsurări ale vitezei de reacție la două temperaturi; în acest interval, valorile $\Delta H^{\neq}$ și $\Delta S^{\neq}$ se consideră constante și se aplică ecuația (105).

In cazul reacțiilor reversibile, cele două constante de viteză sunt date de ecuațiile :

$$k = \left(\frac{k_B T}{h}\right) e^{\Delta S^{\neq}/R}\, e^{-\Delta H^{\neq}/RT}$$

și

$$k' = \left(\frac{k_B T}{h}\right) e^{\Delta S^{\neq'}/R}\, e^{-\Delta H^{\neq'}/RT}, \tag{108}$$

viteza de reacție fiind reprezentată de viteza de transformare a celor doi complecși activați (dintr'un sens sau altul) unul în altul.

Conform relației cunoscute :

$$K = \frac{k}{k'} = e^{\Delta S^0/R}\, e^{-\Delta H^0/RT}, \tag{109}$$

unde $\Delta H^0 = \Delta H^{\neq} - \Delta H^{\neq'}$ și $\Delta S^0 = \Delta S^{\neq} - \Delta S^{\neq'}$ reprezintă entalpia și entropia standard de reacție (v. fig. 11 și fig. 12).

Scanned with OKEN Scanner

α) *Reguli empirice pentru calculul entropiei de activare.* Pentru reacţiile monomoleculare reversibile :

$$A \rightleftarrows B \text{ şi, deci, } A \rightleftarrows X \rightleftarrows B$$

$$S_X^{\ddagger} = \frac{S_A + S_B}{2} - 10 \text{ (la 289° şi 1 at)}$$

şi $\Delta S^{\ddagger} = S_X^{\ddagger} - S_A$, respectiv $\Delta S^{\ddagger'} = S^{\ddagger} - S_B$.

Pentru reacţiile mono — şi bimoleculare de tipul :

$$A \rightleftarrows X^{\ddagger} \rightleftarrows L + M,$$

entropia complexului activat este egală cu entropia reactantului, deci $\Delta S^{\ddagger} = 0$, iar pentru reacţia inversă :

$$\Delta S^{\ddagger} = S_A - S_L - S_M = -\Delta S.$$

Pentru o reacţie bimoleculară de tipul :

$$A + B \rightleftarrows X^{\ddagger} \rightleftarrows L + M,$$

entropia complexului activat în sensul direct este :

$$S^{\ddagger} = S_A + S_B + \frac{3}{2} R \ln \frac{M_X}{M_A M_B} - 24 \text{ u.e.},$$

iar pentru reacţia inversă :

$$S^{\ddagger} = S_L + S_M + \frac{3}{2} R \ln \frac{M_X}{M_L M_M} - 24 \text{ u.e.},$$

M fiind greutăţile moleculare; u.e. fiind unitatea de entropie = cal/grad abs.mol. Entropia complexului activat este :

$$S_X^{\ddagger} = \frac{S^{\ddagger} + S^{\ddagger'}}{2}$$

Pentru reacţia directă, $\Delta S^{\ddagger} = S_X^{\ddagger} - S_A - S_B$

şi pentru reacţia inversă, $\Delta S^{\ddagger} = S_X^{\ddagger} - S_L - S_M$.

β) *Reguli empirice pentru calculul entalpiei de activare.* Regulile empirice pentru calculul entalpiei de activare se bazează pe energia de formare a unei legături chimice, în stare de gaz ideal, din componenţi atomici (gaze ideale monoatomice), a cărei valoare este, în general, independentă de natura combinaţiei la care se referă legătura formată. Pentru reacţii de disociere de tipul :

$$AB \rightleftarrows A + B,$$

$$\Delta H^{\ddagger} = \Delta H \text{ şi } \Delta H^{\ddagger'} = 0.$$

Scanned with OKEN Scanner

Pentru reacţii de tipul :

$$AB + CD \rightleftharpoons AC + BD,$$

entalpia de activare a acestor reacţii în sensul exoterm este de 28% din energia de disociere a moleculelor care reacţionează :

$$\Delta H^{\neq} = 0{,}28\,(D_{AB} + D_{CD}) \text{ (pentru reacţia exotermă)}$$

şi

$$\Delta H^{\neq'} = -\Delta H + \Delta H^{\neq}.$$

Pentru reacţii de tipul $A + BC \rightleftharpoons AB + C$ (radicali liberi sau atomi şi molecule), pentru sensul exoterm :

$$\Delta H^{\neq} = 0{,}05\,D_{BC} \text{ (pentru reacţii exoterme)}$$

şi

$$\Delta H^{\neq'} = -\Delta H + \Delta H^{\neq}.$$

Tabela 1 conţine valorile energiei de legătură pentru câteva legături importante (în kcal/mol).

Tabela 1

Energia de legătură pentru câteva legături importante

H—H	102,2	C—C	59	C—O	70
H—C	87	C=C	100	C=O	150
H—N	96	C≡C	123	C—N	49
H—O	113	C—F	~104	C=N	C≡N
N—N	33	C—Si	57	C≡N	150
N=N	~ 80	C—S	54	O=O	117,3
N≡N	170,2	C=S	107,5	O—Cl	49
N—O	~ 61	C—Cl	79	Cl—Cl	57,8
N=O	~108	C—Br	58	Br—Br	46,1
N—Cl	38,4	C—I	44	I—I	36,2

8. Principiile generale ale reacţiilor catalitice

Conform relaţiei (100), constanta de viteză poate fi modificată la temperatură constantă, numai prin acţiunea unui agent exterior, care are ca efect variaţia energiei de activare a reacţiei. In această acţiune de micşorare a energiei de activare constă rolul esenţial al catalizatorului într'o reacţie chimică, atât omogenă, cât şi eterogenă. Caracteristicele comune tuturor catalizatorilor sunt :

a) catalizatorul rămâne nemodificat chimic la sfârşitul reacţiei :

b) cantităţi mici de catalizator sunt suficiente, în general, pentru transformarea unei cantităţi mari de reactanţi ; ca regulă generală, viteza de reacţie catalitică este proporţională cu concentraţia catalizatorului ;

c) catalizatorul nu modifică poziţia echilibrului, în cazul unei reacţii reversibile, şi, deci, conform relaţiei $K = k/k'$, atât reacţia directă cât şi reacţia

Scanned with OKEN Scanner

inversă sunt influenţate de catalizator în aceeaşi măsură; echilibrul este atins de reacţie într'un timp mai scurt;

d) catalizatorii sunt specifici anumitor tipuri de reacţii.

In cazurile simple, catalizatorul reacţionează cu complexul activat şi suprafeţele de energie potenţială ale sistemelor de reacţie sunt modificate conform fig. 15 care reprezintă reacţia catalizată de un catalizator solid, pe a cărui

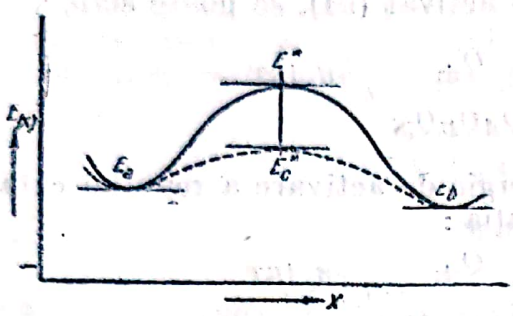


Fig. 15. Secţiune prin suprafaţa energiei potenţiale.

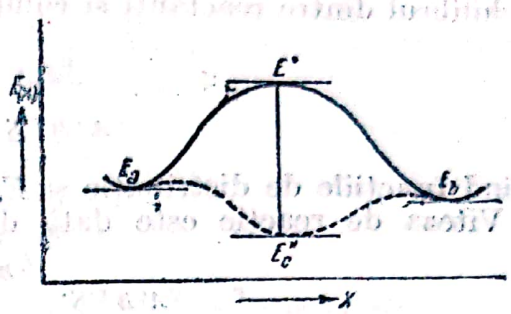


Fig. 16. Secţiune prin suprafaţa energiei potenţiale (adsorbţie puternică).

suprafaţă moleculele normale A şi B sunt adsorbite numai într'o cantitate neglijabilă. În acest caz moleculele A şi B sunt, practic, neafectate de catalizator, ceeace este indicat în diagramă prin nemodificarea suprafeţei de energie în apropierea minimelor E_a şi E_b. Energia E^*, este mică, deoarece complexul activat este mai stabilizat în prezenţa catalizatorului; curba punctată reprezintă influenţa catalizatorului.

Starea activată se obţine cu mult mai uşor decât în reacţia necatalizată, cu atât mai uşor cu cât catalizatorul reacţionează relativ mai intens cu complexul activat. In fig. 16 este reprezentată reacţia în care complexul activat reacţionează puternic cu catalizatorul şi E_c^*, energia corespunzătoare stării activate, este mai mică decât E_a şi E_b. Configuraţia complexului activat este stabilizată pe suprafaţa catalizatorului într'o măsură foarte mare şi moleculele pot să se lege atât de intens de suprafaţa catalizatorului, încât acesta este „otrăvit".

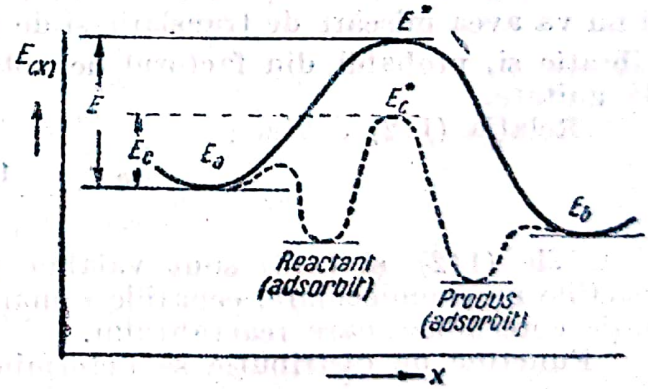


Fig. 17. Secţiune prin suprafaţa energiei potenţiale (efectul catalizatorului).

In cazul general, catalizatorul interacţionează cu reactanţii şi cu produsele normale; energia de activare este coborîtă, cum se arată în fig. 17. Desavantajul unor catalizatori de acest tip constă în acoperirea cu molecule de reactanţi sau de produse, legate destul de intens de suprafaţa solidului, pentru a opri alte molecule să vină în contact cu suprafaţa.

Acţiunea catalitică se manifestă numai în cazul când energia complexului activat este coborîtă într'o măsură mai mare decât coborîrea energiei moleculelor normale.

9. Teoria vitezei absolute a reacțiilor eterogene

O reacție bimoleculară eterogenă poate fi reprezentată prin:

$$A + B + s \rightleftarrows (A - B - s)^{\neq} \rightarrow produse,$$

s reprezentând „*centrul de reacție*", atom sau moleculă, a suprafeței solidului, care intră în compoziția complexului activat. Considerând cazul gazelor ideale și echilibrul dintre reactanți și complexul activat (94), se poate scrie:

$$K^{\neq} = \frac{c_{\neq}}{c_A c_B c_S} = \frac{Q_{\neq}}{Q_A Q_B Q_S} e^{-E_c/RT}, \tag{110}$$

Q fiind funcțiile de distribuție și E_c, energia de activare a reacției catalizate.

Viteza de reacție este dată de relația:

$$r = c_A c_B c_S \frac{k_B T}{h} \frac{Q_{\neq}}{Q_A Q_B Q_S} e^{-E_c/RT}, \tag{111}$$

iar constanta de viteză este:

$$k_c = c \frac{k_B T}{h} \frac{Q_{\neq}}{Q_A Q_B Q_S} e^{-E_c/RT}. \tag{112}$$

Funcțiile de distribuție $Q_{\neq}$ și Q_S, care se referă la complexul activat și la atomii de suprafață nu pot fi evaluate, dar raportul $Q_{\neq}/Q_S$ trebue să fie apropiat de unitate. Deoarece s face parte din suprafața catalizatorului, nu are nici energie de translație, nici energie de rotație; trebue să se considere că Q_S este reprezentată de efectul vibrației și, deci, are valoarea aproximativ egală cu unitatea. Deoarece complexul activat conține pe s, fiind fixat de suprafață, și nu va avea mișcări de translație și de rotație, $Q_{\neq}$ va consta din factorul de vibrație și, probabil, din factorul de rotație internă, deci nu va diferi mult de unitate.

Relația (112) devine:

$$k_c = c_S \frac{k_B T}{h} \frac{1}{Q_A Q_B} e^{-E_c/RT}. \tag{113}$$

Ecuațiile (112) și (113) sunt valabile pentru reacții bimoleculare; pentru reacțiile monomoleculare, ecuațiile rămân valabile numai cu funcția de distribuție corespunzătoare reactantului.

Funcțiile de distribuție se determină ușor din proprietățile moleculelor de reactanți și c_S, în cazul suprafețelor relativ puțin acoperite, poate fi considerat egal cu numărul de atomi (ca platina sau alt metal) pe centimetru pătrat de suprafață; în cazul când suprafața este acoperită apreciabil de moleculele de reactant sau de produs, ecuația (113) trebue modificată.

Conform relației (100), pentru reacții omogene:

$$k_{omogen} = \frac{k_B T}{h} \frac{Q_{\neq}}{Q_A Q_B} e^{-E/RT}$$

și, deci:

$$\frac{k_c}{k_{omogen}} = \frac{c_S}{Q_{\neq}} e^{\Delta E/RT}. \tag{114}$$

Scanned with OKEN Scanner

unde $\Delta E = E_{omogen} - E_c$ (fig. 17). Pentru $Q_{\neq}$ se poate considera, în medie, o valoare de 10^{27} (pe unitatea de volum); c_S, pentru 1 cm² suprafață, este de ordinul 10^{15} (numărul de atomi pe un centimetru pătrat suprafață) și, deci, (114) devine:

$$\frac{k_c}{k_{omogen}} \approx 10^{-12}\, e^{\Delta E/RT},$$

constanta vitezei de reacție eterogene referindu-se la 1 cm² de suprafață netedă. Rezultă imediat că, pentru ca o reacție eterogenă să fie mai rapidă decât reacția omogenă, suprafața de contact trebue să fie mare (10^{12} cm²) sau scăderea de energie de activare trebue să fie remarcabilă.

CATALIZA ȘI CATALIZATORI

1. Noțiuni generale

Catalizatorii sunt foarte mult folosiți în industrie și în laborator. Cataliza și catalizatorii reprezintă probleme de bază ale desvoltării industriei chimice.

Prin alegerea celui mai potrivit catalizator se pot accelera reacțiile dorite și, deci, se pot micșora pierderile prin formarea unor compuși nedoriți; selectivitatea reacției este ameliorată și timpul de reacție este micșorat, ceeace constitue tocmai economia procesului chimic.

Principiile generale care stau la baza criteriilor de alegere a catalizatorilor sunt incomplect cunoscute; până în prezent, criteriul de alegere a catalizatorilor este criteriul practic, de comparare experimentală a activității catalitice.

Studiul experimental al comparării activității este complectat prin studiul adsorbției reactanților, prin studiul acțiunii promotorilor, otrăvirii, măsurarea suprafeței active și structurii cristaline a catalizatorului prin difracția razelor Roentgen, studiul structurii suprafeței prin difracția electronică, studiul proprietăților electrice ale suprafeței, studiul magnetic.

Principiile expuse în Cap. „Teoria vitezei de reacție" sunt aplicabile reacțiilor catalitice omogene și eterogene: cataliza eterogenă (de contact) este cea mai importantă în industrie și, deaceea, în acest capitol se va trata numai despre reacțiile între gaze, catalizate de catalizatori solizi.

In principiu, mecanismul reacției catalizate de solid constă în adsorbția reactantului, în transformarea chimică în starea adsorbită a reactantului adsorbit în produs adsorbit, și în desorbția produsului format. Viteza fiecăreia dintre aceste etape ale reacției influențează distribuția concentrațiilor în sistem și contribue la viteza totală a reacției.

Fazele reacției catalitice trebue studiate, astfel, sub forma a patru tipuri de procese:

a) Transferul de masă al reactanților și al produselor între suprafața granulelor de catalizator și faza de gaz. Acest proces este determinat de caracteristicele de curgere ale gazului, de dimensiunile granulelor de catalizator și de caracteristicele de difuziune ale gazelor.

b) Transferul de masă — prin curgere și difuziune — al reactanților și al produselor, în interiorul și spre exteriorul structurii poroase a catalizatorului, în cazul când reacția are loc la interfețele interioare. Procesul este determinat de gradul de porozitate al catalizatorului, de dimensiunile porilor, de dimensiunile granulelor de catalizator, de caracteristicele de difuziune ale gazelor și de viteza de reacție la interfețele interioare.

Scanned with OKEN Scanner

c) Adsorbția activată a reactanților și desorbția activată a produsului de pe suprafața catalitică, procese determinate de mărimea suprafeței catalitice și de energiile de activare necesare adsorbției și desorbției fiecărui component al sistemului.

d) Reacția de suprafață a reactanților, proces determinat de natura și de mărimea suprafeței catalitice și de energia de activare a reacției de suprafață.

Procesele de primul tip sunt importante numai în cazul reacțiilor rapide, în condiții de curgere nefavorabile. Procesele de tipul al doilea au o contribuție neglijabilă la viteza globală de reacție, în cazul catalizatorilor cu activitate mică, cu pori mari, și nu intervin în cazul catalizatorilor neporoși, fără suprafață internă. In general, însă, pentru catalizatorii activi, cu suprafețe interne mari, procesele de tipul al doilea intervin într'o măsură importantă în determinarea vitezei de reacție.

Procesele de tipurile al treilea și al patrulea sunt procese chimice cu entalpii mari de activare, foarte sensibile la variații de temperatură; ele determină viteza globală a reacției.

Dacă dimensiunile granulelor de catalizator sunt sub o anumită valoare, activitatea este proporțională cu cantitatea de catalizator, iar peste această valoare, activitatea depinde de suprafața granulelor. Raportul E_p dintre activitatea observată exprimental și activitatea corespunzătoare catalizatorului, cu toată suprafața interioară de aceeași activitate cu exteriorul, este funcție de modulul:

$$\mathcal{R}\sqrt{\frac{k}{Dr}},$$

unde:

$\mathcal{R}$ este raza granulei;
k — constanta de viteză referitoare la unitatea de suprafață catalitică;
D — coeficientul de difuziune al gazului reactant în pori;
r — raza porilor.

Pentru granule infinit mici, raportul E_p este apropiat de unitate, iar pentru granule mari, raportul este aproximativ proporțional cu inversul modulului. Deoarece k și D variază cu temperatura, iar r este greu de evaluat, se poate realiza o formă empirică a modulului (fig. 18):

$$\frac{\mathcal{R}\, a\, e^{b/T}}{(f_i)^{1/2}}$$

a, b fiind constante caracteristice sistemului catalizator - reacție, iar f_i, fracțiunea de volum intern disponibil al catalizatorului.

$\mathcal{R}$ este dat de relația:

$$\mathcal{R} = \frac{3V_p}{a_p} = \frac{3(1-f_e)}{a_v} = \frac{3}{a_m \rho_p}$$

și

$$f_i = 1 - \frac{\rho_p}{\rho_c},$$

în care :

V_p este volumul mediu al granulei de catalizator ;
a_p — suprafața medie exterioară a particulei

f_e — fracția de volum extern disponibil : $f_e = 1 - \frac{\rho_a}{\rho_p}$;

a_v — suprafața granulelor pe unitatea de volum de masă catalitică ;
a_m — suprafața pe unitatea de masă de granulă ;
ρ — densitatea granulei ;
ρ_c — densitatea catalizatorului ;
ρ_a — densitatea aparentă a catalizatorului.

Raportul E_p, apropiat de unitate, indică o activitate identică a suprafeței interioare și exterioare. La valori mari ale modulului, E_p scade, ceeace arată că suprafața interioară nu intervine în reacție ; reacția decurge pe suprafața exterioară a granulei. La valori mici ale modulului, viteza reacției pe unitate de masă de contact este independentă de mărimea granulei ; la valori mari ale modulului este invers proporțională cu diametrul granulei.

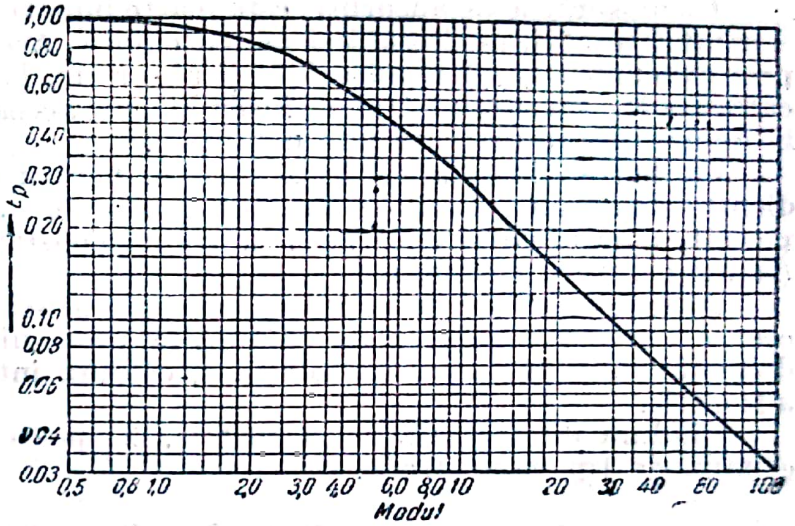


Fig. 18. Variația raportului E_p (de eficacitate) al granulelor de catalizator (calculat pentru granule sferice, aproximativ valabile pentru toate formele, R fiind raza sferei cu suprafață pe unitatea de volum identică).

In cele mai multe cazuri din practică se poate considera că numai cele mai lente dintre procesele enumerate mai sus sunt determinante pentru viteză și se consideră echilibrul atins pentru celelalte procese. Viteza globală este determinată, deci, prin combinarea unui proces chimic determinant de viteză, de tipul al treilea sau al patrulea, cu unul dintre procesele fizice de tipul întâi sau al doilea. In cazul proceselor al doilea și al patrulea, coeficientul de temperatură al reacției globale poate diferi considerabil de coeficientul de temperatură al reacției de suprafață (de exemplu, 50% din acest coeficient).

In condițiile experimentale de laborator, viteza de reacție este determinată complect, fie de viteza de difuziune (concentrație nulă în interiorul porilor), fie de viteza reacției de suprafață (concentrații egale în interior și în exterior).

Pentru exprimarea cantitativă a contribuției fiecărui proces la viteza globală a reacției catalitice este necesară cunoașterea principiilor fundamentale ale difuziunii printr'un solid poros, ale transferului de căldură, ale adsorbției activate și ale reacțiilor de suprafață.

2. Adsorbția

Adsorbția se datorește câmpului rezidual de forțe al suprafeței solidului. Termenul de adsorbție se aplică în mod corect la creșterea concentrației unui component la suprafața fazei solide (sau lichide). Teoria modernă a adsorbției

se bazează pe lucrările savanților sovietici S. Z. Roghinschi, M. M. Dubinin și F. F. Volkenstein.

a) **Determinările experimentale ale adsorbției.** Determinările experimentale ale adsorbției gazelor pe solide se bazează pe mai multe principii : se introduce într'un aparat o cantitate cunoscută de adsorbent, cu gazul de cercetat, și se măsoară presiunea inițială și cea finală. Dacă volumul neocupat de adsorbent este cunoscut, cantitatea de gaz adsorbit se calculează prin ecuația gazelor. Deoarece, de multe ori, acest volum nu este cunoscut cu precizie, se folosesc metode directe pentru determinarea adsorbției : adsorbentul în contact cu gazul este așezat într'un mic creuzet suspendat de o spirală de cuarț sau de brațul unei microbalanțe magnetice. Adsorbția se măsoară direct prin creșterea de greutate a creuzetului, indicată de întinderea spiralei de cuarț sau de curentul necesar pentru a readuce microbalanța magnetică în poziția de echilibru. Metodele permit și determinarea vitezei de adsorbție.

La măsurările de adsorbție este foarte importantă asigurarea unei suprafețe a catalizatorului, nealterată și mereu curată. Această condiție este îndeplinită prin evacuarea gazelor, adsorbite și absorbite, la temperatură înaltă, timp de câteva zile. Materialul trebue încercat sub aceeași formă în care se încearcă în determinările de activitate catalitică.

Calibrarea instalației de adsorbție, pentru spațiul mort și pentru gradientul de temperatură, se face cu gaz inert (argon). Aparatele de măsură permit determinarea adsorbției la volum constant sau la presiune constantă (la temperatură constantă).

Adsorbția crește cu ridicarea presiunii și scade cu ridicarea temperaturii, ceeace implică degajarea de căldură la procesul de adsorbție. Trebue să se distingă, ca și la formarea soluțiilor, căldura integrală și cea diferențială de adsorbție.

Căldura diferențială de adsorbție, λ, poate fi calculată teoretic, prin ecuația de tip van't Hoff :

$$\ln \frac{V_1}{V_2} = \frac{\lambda}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right), \qquad (115)$$

în care V_1 și V_2 sunt volumele de gaz adsorbite la temperaturile T_1 și T_2.

Energia aparentă de activare a adsorbției, E, este calculată, deasemenea, din constantele de viteză de adsorbție (invers proporționale cu timpul necesar de atingere a 50% saturație complectă) :

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right). \qquad (116)$$

Constanta de viteză a adsorbției se poate calcula prin teoria vitezei absolute de reacție, k_1 și k_2 fiind constantele de viteză la cele două temperaturi.

Determinarea directă a căldurii de adsorbție se face într'un calorimetru de adsorbție, cu precauții speciale, din cauza conductivității termice foarte mici a adsorbentului și, deci, a timpului îndelungat necesar efectuării transferului de căldură și adsorbției neuniforme în materialul de studiat. Calorimetrele folosite sunt de tipul Bunsen cu ghiață ; cele mai indicate sunt de un tip special, în care creșterea temperaturii se măsoară cu termocuple sau cu termometrul cu rezistență. Gazul intră în aparat în cantități foarte mici, iar cantitatea de gaz adsorbită se măsoară prin variația presiunii în aparat. Din mai multe determinări se poate aprecia, cu aproximație, căldura diferențială de adsorbție.

Scanned with OKEN Scanner

Căldura diferențială de adsorbție scade chiar dela începutul adsorbției; acest fenomen s'ar putea explica, fie prin adsorbția inițială pe regiuni mai active, urmată de adsorbția pe regiuni mai puțin active, fie prin existența mai multor tipuri de adsorbție.

Curbele care indică variația cu temperatura a presiunii corespunzătoare unei anumite cantități adsorbite se numesc isostere și, conform ecuației de tipul van't Hoff, reprezentarea în coordonate $\log p$, $1/T$ este liniară; căldura de adsorbție se determină, aproximativ, din înclinarea acestei drepte;

b) **Isoterma de adsorbție (Freundlich).** Variația adsorbției cu presiunea poate fi reprezentată, adeseori, pentru un anumit domeniu limitat de presiune, la temperatură constantă, prin ecuația empirică (isoterma de adsorbție):

$$u = \frac{x}{w} = ap^{1/n}. \qquad (117)$$

în care x sunt grame de gaz adsorbit la w grame de adsorbent, la presiunea p; a și n sunt constante pentru un anumit sistem la temperatură constantă. In general, $1/n$ este mai mic decât unitatea și, astfel, adsorbția nu crește în aceeași măsură cu presiunea; dacă ar fi fost egal cu unitatea, ecuația (117) ar fi fost echivalentă cu legea de repartiție.

Aplicând ecuația gazelor perfecte, ecuația (117) devine:

$$u = ac^{1/n},$$

c fiind concentrația gazului în contact cu solidul. Deoarece $1/n < 1$, dacă c tinde către zero, u/c crește indefinit, ceeace înseamnă că, la concentrații mici, gazul este practic total fixat pe solid. Dacă $1/n = 0$, ecuația (117) dă $u = a$; cantitatea de gaz adsorbit este independentă de presiunea sau de concentrația în faza de gaz; acesta este cazul combinației chimice.

In regulă generală, gazele ușor lichefiabile și solubile se adsorb mai ușor; proprietățile acestor gaze sunt determinate de forțele de atracție între molecule și, deci, la baza adsorbției lor stau forțele van der Waals.

c) **Isoterma de adsorbție (Langmuir).** Considerând adsorbția unui strat monomolecular din punctul de vedere al echilibrului între moleculele de gaz care ating suprafața de adsorbție și moleculele care părăsesc această suprafață, se poate ajunge la isoterma de adsorbție:

$$u = \frac{x}{w} = \frac{k_1 k_2 p}{1 + k_1 p}, \qquad (118)$$

k_1 și k_2 fiind constante pentru un sistem dat.

La presiuni foarte mici, relația (118) devine:

$$u = k_1 k_2 p.$$

Dacă adsorbția este mare, $k_1 p \gg 1$; ecuația (118) devine:

$$u = \frac{x}{w} = k_2 - \frac{k_2}{k_1 p}.$$

La presiuni mari, $k_2/k_1 p$ are valori mici și cantitatea de gaz adsorbit are valoarea limită k_2, care corespunde stării în care suprafața este acoperită complect cu un strat monomolecular.

Scanned with OKEN Scanner

Deoarece la presiuni mici ($k_i \ll 1$) $x/w = ap$ și la presiuni relativ mari $x/w = a$, în domeniul de presiuni intermediare este valabilă relația:

$$\frac{x}{w} = a\,p^{1/n} \quad \left(0 \leqslant \frac{1}{n} \leqslant 1\right),$$

care reprezintă isoterma de adsorbție (117).

Isoterma de adsorbție (118), pentru componentul j, devine:

$$u_j = \frac{b_{1j}\,p_j}{1 + \Sigma\, b_{2j}\,p_j}, \tag{119}$$

în cazul unui amestec de gaze. In numeroase cazuri din practică, $j \leqslant 2$.

d) **Tipuri de adsorbție.** Studiile asupra adsorbției au arătat existența a două tipuri de adsorbție, depinzând de natura fizică sau chimică a legăturii între gaz și suprafața solidului.

Primul tip de adsorbție cunoscut ca *adsorbția van der Waals* implică forțe de legătură van der Waals (sau de dispersiune); el este caracterizat prin valori relativ mici ale căldurii de adsorbție, de ordinul entalpiei de condensare (— 5 ... — 10 kcal/mol).

Echilibrul între solid și gaz este reversibil și se atinge instantaneu la variația temperaturii și a presiunii; energia de activare este mică, probabil de ordinul unei kcal/mol, sau mai puțin.

Viteza observată la acest tip de adsorbție se datorește, în mare măsură, fenomenelor suplimentare de difuziune.

Toate gazele prezintă adsorbția van der Waals, dar în multe cazuri, în special la temperaturi înalte, ea este urmată de *chemosorbție*, care implică forțe de natură chimică. Căldura de adsorbție este de ordinul a 20—100 kcal/mol; legătura formată este de multe ori tot atât de stabilă ca și cea din combinațiile stoechiometrice stabile, de unde rezultă specificitatea ridicată a chemosorbției.

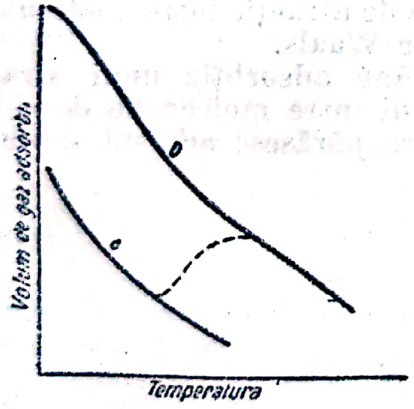


Fig. 19. Isobare tipice pentru adsorbția van der Waals (*a*) și pentru adsorbția activată (*b*). Curba punctată reprezintă curba experimentală.

Viteza de chemosorbție este remarcabilă în unele cazuri (hidrogen pe wolfram) chiar la temperaturi joase, ceeace indică o energie de activare; deobicei, însă, energia de activare este mare, 5—20 kcal/mol, și, deci, chemosorbția corespunde unor viteze de absorbție mici. In acest caz, viteza de adsorbție este influențată, în mare măsură, de temperatură, întocmai ca la reacțiile chimice. Acest tip de chemosorbție se numește *adsorbție activată*.

Atât adsorbția van der Waals, cât și adsorbția activată se întâlnesc în același sistem, dar prima adsorbție devine mică la temperaturi înalte, pe când adsorbția activată decurge cu viteze apreciabile numai la temperaturi înalte (fig. 19).

Din cauza vitezei mici de adsorbție activată la temperaturi joase, curba adsorbției totale experimentale este reprezentată prin curba punctată. Poziția curbei depinde de viteza de adsorbție. Interpretarea corectă a curbei experimentale de adsorbție este dificilă. In general nu se poate face separarea între cele două tipuri de adsorbție, mai ales că pot

exista mai multe tipuri de adsorbție activată a unui singur component pe o suprafață dată, probabil din cauza unor centri activi de naturi diferite. De multe ori, din această cauză, curbele experimentale prezintă două sau mai multe maxime asemănătoare cu cel din fig. 19.

e) **Adsorbția van der Waals. Determinarea suprafeței de adsorbție.** La presiuni relativ joase și la temperaturi nu prea înalte, adsorbția van der Waals corespunde cu adsorbția unui strat monomolecular și isotermele de adsorbție (117) și (118) sunt aplicabile pentru variația adsorbției cu presiunea.

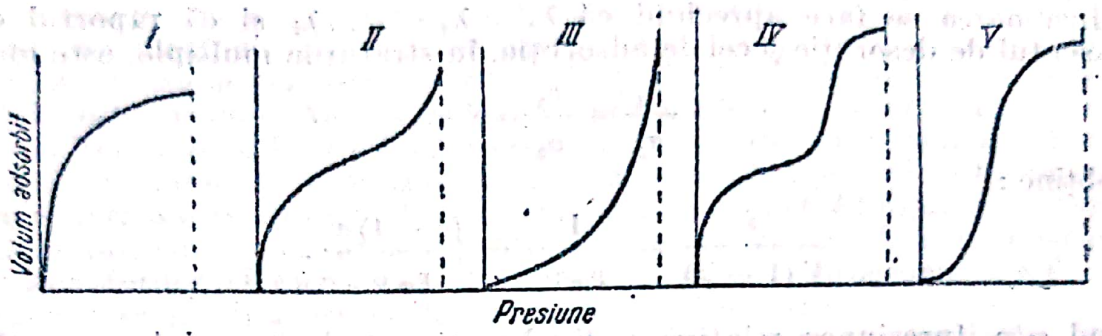


Fig. 20. Tipuri de absorbție van der Waals.

La temperaturi joase și la presiuni apropiate de presiunile de vapori ale lichidului la temperatura experienței s'au observat câteva tipuri diferite, cu diferite sisteme. Curbele de adsorbție sunt reprezentate, pentru cinci tipuri mai des întâlnite, în fig. 20 (linia verticală punctată reprezintă presiunea de saturație).

Interpretarea acestor tipuri diferite de adsorbție van der Waals se face pe baza adsorbției cu mai multe straturi moleculare.

Notând cu s_0, s_1, s_2 ... suprafețele absolute ocupate de straturile 0, 1, 2, ... de molecule adsorbite, se obține seria de ecuații :

$$a_1 p S_0 = b_1 s_1 e^{-\lambda_1/RT}$$
$$a_2 p S_1 = b_2 s_2 e^{-\lambda_2/RT}$$
$$\vdots$$
$$a_i p S_{i-1} = b_i s_i e^{-\lambda_i/RT}$$

în care :

λ_i este căldura de adsorbție în stratul indicat ;

a_1, b_1, a_2, b_2 etc. — constante ;

p — presiunea gazului.

Suprafața adsorbentului este :

$$A = \sum_0^\infty s_i$$

și volumul total de gaz adsorbit :

$$V = v_0 \sum_0^\infty i\, s_i$$

v_0 fiind volumul necesar pentru a ocupa unitatea de suprafață de strat monomolecular.

Rezultă :

$$\frac{V}{Av_0} = \frac{V}{v_m} = \frac{\sum_0^\infty i\, s_i}{\sum_0^\infty s_i},$$

unde v_m este volumul de gaz necesar formării unui strat monomolecular pe întreaga suprafață a adsorbentului.

Insumarea se face apreciind că $\lambda_2 = \lambda_3 = \ldots \lambda_i$ și că raportul dintre coeficientul de desorbție și cel de adsorbție, în straturile multiple, este identic :

$$\frac{b_2}{a_2} = \frac{b_3}{a_3} = \ldots$$

Se obține :

$$\frac{x}{V(1-x)} = \frac{1}{v_m c} + \frac{(c-1)\,x}{v_m\, c}, \qquad (120)$$

x fiind p/p_0 [presiunea relativă p_0 fiind presiunea de vapori, la care volumul de gaz V, în cm³, în condiții standard este adsorbit de adsorbent (catalizator)],

iar

$$c = \frac{a_1 b_2}{a_2 b_1}\, e^{\frac{\lambda_1 - Q_L}{RT}}$$

în care :

λ_1 este căldura de adsorbție a primului strat ;
Q_L — căldura de condensare a gazului în lichid.

Relația (120) poate fi pusă sub forma :

$$V = \frac{v_m\, c\, x}{1-x}\,\frac{1}{1+(c-1)\,x}. \qquad (121)$$

Dacă $\lambda_1 \gg Q_L$, $c \gg 1$, relația (121) dă curba de tipul II, iar dacă $\lambda_1 < Q_L$, relația (121) dă curba de tipul III. Condiția tipului IV este identică cu cea a tipului II, și cea a tipului V, cu a tipului III, porii capilari ai adsorbentului fiind plini la presiuni sub presiunea de saturație (p_0).

La deducerea ecuației (120), însumarea s'a făcut pentru un număr infinit de straturi ; însumarea trebue făcută, desigur, pentru un număr de straturi n (dacă porii au diametrul de $2n$ diametri moleculari). In acest caz, se obține :

$$V = \frac{v_m\, c\, x\,[1-(n+1)\,x^n + n\,x^{n+1}]}{(1-x)[1+(c-1)\,x - c\,x^{n+1}]} \qquad (122)$$

care, pentru cazul $n = 1$ (tipul 1) devine :

$$\frac{p}{V} = \frac{p_0}{c\,v_m} + \frac{p}{v_m}$$

de formă identică cu relația (118), dar cu constante mai ușor de definit.

Ecuația (122) este mai exactă la valori mari ale lui x, sub forma :

$$V = \frac{v_m\, c\, x\,(1-x^n)}{(1-x)\,[1+(c-1)\,x]} \qquad (123)$$

Scanned with OKEN Scanner

care dă pentru $x = 1$, $V = nv_m$, pe când ecuația (122) dă :

$$\frac{(n+1)\,v_m}{2\left(1+\frac{1}{cn}\right)}.$$

Ecuația (122) concordă cu rezultatele experimentale numai la valori mici ale lui x.

Ecuația (120) permite determinarea lui v_m, volumul corespunzător stratului monomolecular, prin reprezentarea dreptei $x/V(1-x)$ în funcție de x. Coeficientul unghiular al dreptei este $(c-1)\,x/v_m c$, iar ordonata la origine este $1/v_m c$. Deoarece numărul de molecule de gaz în acest volum este cunoscut și este cunoscută, deasemenea, secțiunea unei molecule, calculul suprafeței de adsorbție este posibil. Același calcul se poate efectua la tipul I, direct din adsorbția limită, și în II și IV, prin extrapolarea la presiunea zero a inflexiunii isotermei ; volumul corespunzător, egal aproximativ cu ordonata punctului în care isoterma este aproape de inflexiune (numit punct B) reprezintă valoarea v_m. Acest procedeu a fost aplicat pentru determinarea suprafețelor de adsorbție ale catalizatorilor (Brunauer, Emmett, Teller, procedeul BET).

Trebue să se țină seamă de următoarele observații :

— Azotul poate fi utilizat ca gaz de adsorbție pentru probe de 5—10 cm^3, cu o suprafață de minimum 1 m^2.

— Prin utilizarea adsorbaților cu presiuni de vapori mici, ca etanul și etilena la temperatura azotului lichid. sensibilitatea metodei este suficientă pentru a determina cu o precizie de 10%, suprafețe mai mici decât 100 cm^2.

— Probele pentru măsurare se degazează la temperaturi înalte, pentru a îndepărta vaporii ușor condensabili și vaporii de apă care blochează o parte din suprafață, prin condensare capilară.

— Straturile de molecule chemosorbite împiedică determinarea, în cazul când porii sunt atât de fini, încât straturile monomoleculare chemosorbite îi astupă ; suprafața determinată va fi mai mică.

Metoda BET permite și determinarea razei porilor.

O altă metodă pentru determinarea suprafeței de adsorbție pornește dela ecuația :

$$\log p = B - \frac{A}{V^2},$$

în care :

V este volumul de gaz adsorbit la presiunea p ;

A și B — constante.

Suprafața este dată de expresia $km^{1/2}$ k fiind o constantă determinată independent, și m, coeficientul unghiular al dreptei $\log p$ în funcție de $1/V^2$.

3. Coeficientul de activitate al catalizatorului. Temperatura de preparare

In cazul aplicării ecuației lui Arrhenius la o reacție catalitică, trebue să se țină seamă că energia de activare observată experimental, E_c, este dată, dacă reacția implică o singură specie moleculară, de relația :

$$E_c = E - \lambda,$$

în care :

E este energia de activare exactă ;

λ — căldura de adsorbție.

Energiile de activare E_c și E sunt egale numai dacă suprafața este complect acoperită de reactanți, în intervalul de temperatură cercetat. In cazul adsorbției de produs sau de reactant, care are ca efect întârzierea reacției, relația devine :

$$E_0 = E - \lambda + \lambda',$$

λ' fiind căldura de adsorbție a moleculelor întârzietoare. Relațiile sunt valabile în cazul când vitezele de adsorbție și desorbție sunt mult mai mari decât vitezele de reacție.

Ecuația lui Arrhenius se poate scrie :

$$k = a\, e^{-E_c/RT} = k_0\, e^{-E/RT}\, b_0\, e^{\lambda/RT}, \qquad (124)$$

λ_0 fiind coeficientul de adsorbție, iar k_2: *coeficientul de activitate al catalizatorului*. Relația (124) explică prezența maximului pe curba log k, în funcție de inversul temperaturii în anumite cazuri experimentale.

In ecuația (124), k_0 nu este o constantă generală a catalizatorului, ci depinde de energia de activare printr'o relație de forma :

$$k_0 = \alpha\, e^{E_c/R\theta}, \qquad (125)$$

θ fiind temperatura de preparare a catalizatorului (relație analoagă cu relația conductivității semiconductorilor, între factorul independent de temperatură, energia de excitație electronică și temperatura de preparare).

Tabela 2

Valorile determinate de dehidrogenarea alcoolului etilic pe catalizatorii de cupru

Temperatura de reducere °C	E kcal/mol	$\lg_{10} k_0$
225	25,61	28,59
235	25,03	28,51
257	23,89	27,93
266	22,07	27,20
350	21,59	26,87

Relația (125) explică dece, în anumite experiențe, un catalizator preparat pentru o energie de activare inferioară nu duce la creșterea vitezei, deoarece valoarea k_0 corespunzătoare este mai mică. In numeroase cazuri se poate calcula temperatura corectă de preparare a catalizatorului „a posteriori", din relația empirică (125). Pentru exemplificare, tabela 2 cuprinde valorile determinate la dehidrogenarea alcoolului etilic pe catalizatori de cupru, reduși la diferite temperaturi.

4. Adsorbția și activitatea catalitică

Intre adsorbție (suprafața de adsorbție) și activitatea catalitică există totdeauna un paralelism. Această comparație nu trebue extinsă prea mult; un bun adsorbent nu este în mod necesar și un bun catalizator. Astfel, metanul și oxidul de carbon reacționează în contact cu nichelul, dând etanul și apă ; cuprul nu catalizează reacția, cu toate că este un bun adsorbent al celor două gaze. In această acțiune specifică constă una dintre caracteristicele catalizatorilor și, cum s'a arătat mai înainte, una dintre caracteristicele chemosorbției. Cataliza de contact, în special reacțiile cu energia de activare mult micșorată față de energia de activare a aceleiași reacții omogene între gaze, implică chemosorbția.

In reacția de dehidrogenare a butenei la butadienă, activitatea catalitică este proporțională cu suprafața catalizatorului ; determinarea suprafeței poate constitui, deci, un criteriu de alegere a catalizatorului.

Scanned with OKEN Scanner

Diagramele 21 și 22 arată paralelismul dintre adsorbția și activitatea catalitică, în cazul dehidrogenării hidrocarburilor hexan și ciclohexan; catalizatorul este oxid de molibden cu promotor bioxid de siliciu. Analogia în forma și poziția maximelor de adsorbție (include și cazul benzenului care nu suferă nicio descompunere) reprezintă un argument puternic pentru paralelismul între adsorbție și activitatea catalitică.

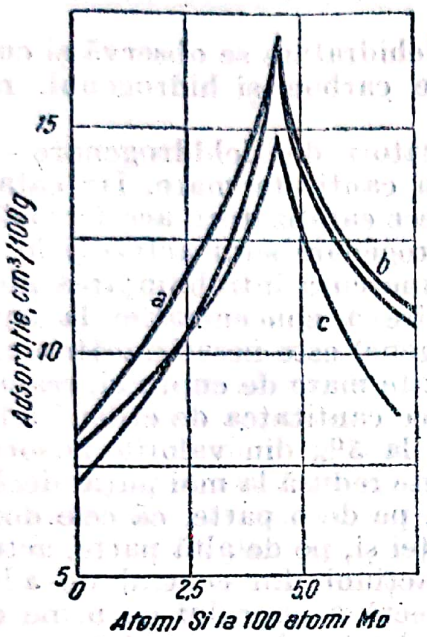


Fig. 21. Adsorbție în cazul dehidrogenării hexanului și a ciclohexanului.
a—hexan la 400°C; *b*—ciclohexan la 450 °C; *c*—benzen la 450°C.

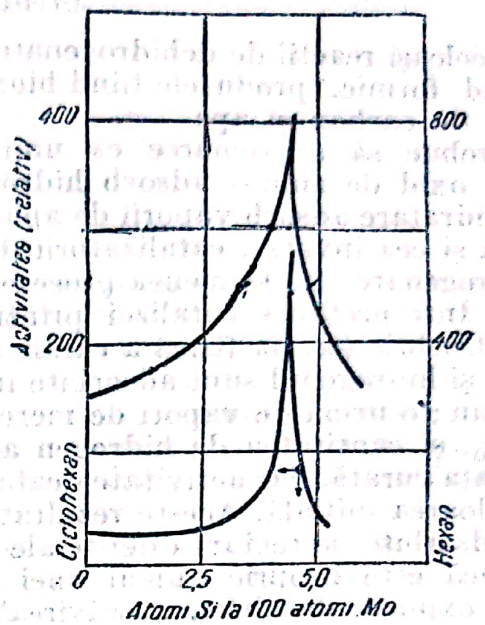


Fig. 22. Activitatea catalitică în cazul dehidrogenării hxcanului și a ciclohxcanului

O comparație între adsorbția van der Waals și adsorbția activată rezultă din examinarea tabelei 3, care cuprinde datele de adsorbție a hidrogenului pe catalizatori.

Este evident că, în cazul catalizatorilor micști, nu rezultă în mod necesar o creștere a suprafeței, judecând după adsorbția van der Waals, dar rezultă o scădere considerabilă a energiei de activare a adsorbției activate.

Tabela 3

Adsorbția hidrogenului pe oxizi

Catalizator	Adsorbție van der Waals, cm^3/g la 194,5 °K	Energia de activare pentru 0,2 cm^3 H_2/g la 405 °C
ZnO	0,2	11 kcal
Cr_2O_3	0,7	19 „
$ZnO—Cr_2O_3$	0,6	1 „
MnO	<0,1	20 „
$MnO—Cr_2O_3$	0,5	6 „

5. Natura suprafeței

a) Catalizatorul trebue să prezinte o suprafață mare de adsorbție; această suprafață trebue să fie caracterizată, însă, prin anumite proprietăți specifice, care determină adsorbția complexului activat și scăderea corespunzătoare a energiei de activare. Reacțiile alcoolului etilic pe diferiți catalizatori ilustrează în mod evident rolul naturii suprafeței;

peste cupru sau nichel, între 300 și 400°C, produsele principale de reacție sunt acetaldehida și hidrogenul :

$$C_2H_5OH \underset{\text{dehidrogenare}}{\rightleftharpoons} CH_3CHO + H_2$$

iar peste oxid de aluminiu, cu același interval de temperatură, etilena și apa :

$$C_2H_5OH \underset{\text{dehidratare}}{\rightleftharpoons} CH_2 = CH_2 + H_2O$$

Aceleași reacții de dehidrogenare și de dehidratare se observă și cu vaporii de acid formic, produsele fiind bioxidul de carbon și hidrogenul, respectiv oxidul de carbon și apa.

Trebue să se remarce că unii catalizatori de dehidrogenare — cupru, nichel, oxid de zinc — adsorb hidrogenul în cantitate mare, iar catalizatorii de dehidratare adsorb vaporii de apă. Deoarece catalizatorii accelerează reacția directă și cea inversă, catalizatorii de dehidrogenare sunt activi și în reacțiile de hidrogenare ; în asemenea procese, este cunoscută întrebuințarea nichelului.

b) Interpretarea catalizei printr'o mărire a concentrației la suprafață, prin adsorbție (teoria fizică a catalizei eterogene) este nesatisfăcătoare. Astfel, etilena și hidrogenul sunt adsorbite în cantitate mare de cupru și, reacționând, dau etan ; o urmă de vapori de mercur reduce cantitatea de etilenă adsorbită, la 80%, și cantitatea de hidrogen adsorbit, la 5% din valorile adsorbției pe suprafața curată, dar activitatea catalitică este redusă la mai puțin decât 0,5% din valoarea inițială. Aceste rezultate arată, pe de o parte, că cele două gaze sunt adsorbite pe regiuni diferite ale suprafeței și, pe de altă parte, activitatea catalitică este proprie numai unei mici fracțiuni din centrul de adsorbție, ceeace explică, de altfel, „otrăvirea" completă a cuprului cu urme de oxid de carbon, insuficiente pentru a acoperi catalizatorul cu un strat monomolecular. O dovadă evidentă a existenței unor anumite regiuni, capabile de cataliză pentru anumite reacții, este și faptul că acțiunea cumulativă a „otrăvurilor" nu dă, în mod necesar, un rezultat aditiv. Astfel, activitatea platinei „otrăvite" pentru disocierea amoniacului rămâne neschimbată pentru disocierea acidului iodhidric.

Ca și teoria fizică a catalizei eterogene, teoria chimică a catalizei, care presupune o formare de combinații intermediare reactive care dispar regenerând catalizatorul, este nesatisfăcătoare.

c) O teorie structurală, complectată cu cele două teorii de mai înainte, poate duce la o înțelegere mai completă a catalizei.

Moleculele se adsorb acolo unde rețeaua este incomplectă și polarizarea moleculei în starea adsorbită provoacă o mare reactivitate. Această adsorbție implică, deci, anumite relații geometrice între suprafața de contact și substanța adsorbită. Afară de activarea prealabilă, reacția necesită și o apropiere convenabilă, cum și o orientare a grupelor funcționale interesate în transformare.

Numai satisfăcând aceste condiții geometrice, catalizatorul poate accelera o reacție, deoarece, chiar activate, moleculele se pot ciocni fără rezultat eficace, dacă nu au o orientare potrivită.

„Centrii activi" ai catalizatorilor sunt situați, probabil, în zonele de iregularitate cristalină, la colțurile, defectele, etc., ale cristalelor, la deformațiile rețelei cristaline de promotori ; rezultatul este apariția unor unghiuri favorabile adsorbției activate. Se poate explica, astfel, de ce catalizatorii micști, obținuți prin amestecul mai multor substanțe încălzite la o *temperatură optimă*, au o activitate maximă.

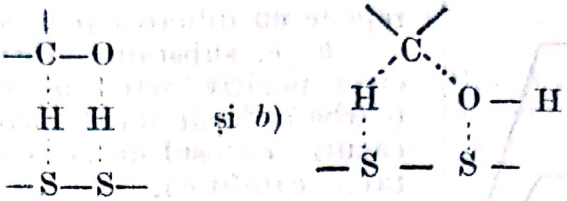
Această temperatură trebue să fie atât de înaltă, încât să provoace formarea soluțiilor solide sau a combinațiilor definite, dar destul de joasă, pentru ca recristalizarea și omogenizarea să nu se extindă în toată masa [ecuația (125)].

Scanned with OKEN Scanner

O altă teorie a „centrilor activi" admite o „adsorbție multiplă"; molecula este activată numai când este adsorbită de doi sau de mai mulți centri activi, ceeace are ca efect apariția unei tensiuni în legăturile moleculei adsorbite.

Această teorie permite interpretarea celor două tipuri de descompunere, dehidrogenare și dehidratare, a alcoolilor sau a acidului formic, în concordanță cu distanța dintre centrii activi.

Se pot concepe, astfel, două tipuri de legătură a moleculei adsorbite în care S reprezintă centrii activi, care nu trebue să fie necesar identici:



a) reprezintă acțiunea catalizatorului de dehidrogenare și *b*) acțiunea catalizatorului de dehidratare. Această schemă de activare explică dece viteza de descompunere a alcoolilor primari, pe un catalizator dat și la o anumită temperatură, este independentă de lungimea catenei, și dece energia de activare a reacției este identică pentru toți alcoolii. Alcoolii secundari (alcoolul isopropilic) au o viteză de cinci ori mai mare decât alcoolii primari, ceeace se explică prin faptul că, în cazul atomilor secundari, legătura CH este mai slabă. Această teorie se datorește savantului sovietic A. A. Balandin.

Adsorbția multiplă explică dehidrogenarea ciclohexanului și reacția inversă, hidrogenarea benzenului; atomii de hidrogen sunt legați de atomii catalizatorului, ceeace reprezintă condiția ca distanța dintre atomii metalici să fie de 1,5 Å (cupru, zinc, crom, nichel, wolfram, metale platinice).

Studiul cu raze Roentgen nu arată contribuția celor două efecte, conform celor două teorii expuse mai înainte; natura centrilor activi constă în structura neregulată a cristalului sau din grupe de atomi care prezintă un aranjament cristalin special, cu dimensiuni în concordanță cu caracteristicele geometrice ale moleculei adsorbite.

Se constată că, de cele mai multe ori, un același catalizator este cu atât mai activ, cu cât diagrama de pulbere este mai necaracteristică; aceasta poate fi în legătură cu existența neregularităților cristaline locale, dar și cu zone cristaline regulate, cu dimensiuni foarte mici.

Informații interesante asupra legăturii dintre structura suprafeței și molecula adsorbită se obțin din reacții pe suprafețe orientate, obținute prin pulverizare catodică în vid sau în azot a nichelului. Fața (110) este cea mai activă în reacția de hidrogenare a etilenei, în concordanță cu dimensiunile rețelei cristaline și cu densitatea atomilor pe această suprafață: fețele (111) și (100), cu o densitate atomică mare, împiedică apropierea atomilor de hidrogen.

6. Promotori și suporți

Activitatea catalitică a unui amestec este adeseori mai mare decât suma activităților separate ale constituenților. In cazul când o cantitate mică de substanță, cu o activitate slabă sau chiar nulă, adăugată la un catalizator, are ca efect ridicarea activității catalitice, substanța se numește *promotor*.

Catalizatorii pot fi întrebuințați ca atare, dar de cele mai multe ori se depun pe materiale cu suprafață mare, numite *suporți*.

In general, adăugarea unei substanțe străine unui catalizator cu un singur component are diferite consecințe. In cele ce urmează se studiază aceste consecințe sub aspectul lor general. Se va considera cazul în care substanța străină are un efect catalitic neglijabil.

a) **Formarea de combinații.** Dacă substanța adăugată reacționează cu componentul catalizatorului, se poate observa unul dintre următoarele efecte (fig. 23):

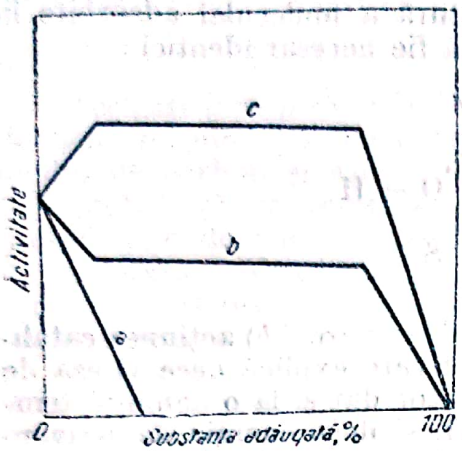


Fig. 23. Substanța adăugată reacționează cu componentul catalizatorului.

a — substanța formată nu are acțiune catalitică și activitatea catalizatorului scade repede cu diluarea (curba *a*);

b—*c*, substanța formată poate avea un efect pozitiv mai mic (curba *b*) sau mai mare (curba *c*) decât al catalizatorului pur. In ambele cazuri, excesul de substanță anulează activitatea catalitică.

b) **Acțiunea de promotor.** In acest caz curba activitate-concentrație are un maxim ascuțit (fig. 24); activitatea poate rămâne pozitivă sau poate să se anuleze la adausul de substanță străină (curbele *d*, respectiv *e*). In cazul când determinările experimentale nu au fost suficiente, curba ia forma *f*.

Mecanismul acțiunii de promotor constă în următoarele efecte la suprafața catalizatorului:

— stabilizarea centrilor activi existenți;
— crearea unei suprafețe active suplimentare;
— schimbarea raportului de adsorbție între reactanți și produsele de reacție

In unele cazuri, razele Roentgen au arătat că prezența promotorului nu schimbă structura cristalină (oxid de cupru cu promotor MgO, ZnO, Cr_2O_3, Al_2O_3); în alte cazuri, structura se schimbă probabil prin formarea unor noi compuși.

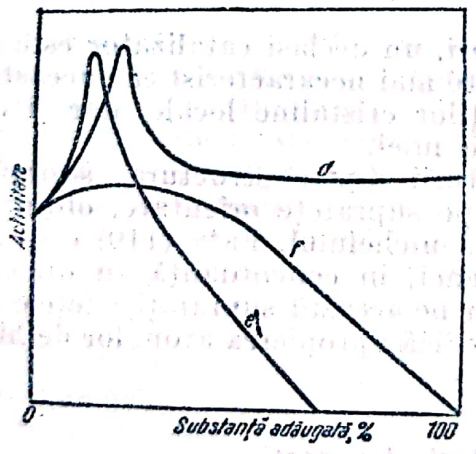


Fig. 24. Acțiunea de promotori.

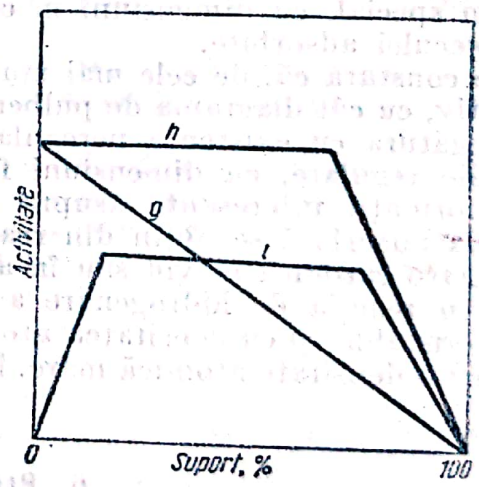


Fig. 25. Acțiunea suportului.

In general, nu se poate da acțiunii de promotor o singură explicație care să poată fi aplicabilă în toate cazurile; efectele diferă dela un catalizator la altul.

c) **Acțiunea suportului.** Fig. 25 reprezintă schematic cele trei consecințe ale depunerii catalizatorului pe un suport; curba *g* reprezintă cazul simplu de diluare; curba *h* reprezintă cazul în care activitatea rămâne constantă

într'un interval larg de concentrație și curba *l*, cazul în care activitatea catalitică este mărită, într'un interval larg de concentrație.

Scopul inițial al utilizării suportului a fost economia de catalizator scump (platina). Un alt avantaj al suportului constă în posibilitatea de obținere a masei de cataliză sub o formă rezistentă la șocuri și la presiune, înlăturând astfel posibilitatea de fărâmare a catalizatorului în praf. Creșterea activității catalizatorului, în anumite cazuri (cupru metalic, suport oxid de magneziu, utilizat la dehidrogenarea decalinei), se datorește împiedicării sinterizării suprafeței metalice active. In cazul catalizatorului de cupru pe suport de oxid de magneziu, excesul de suport împiedică reducerea oxidului de cupru inactiv la metal activ.

In cazul când substanța adăugată are o acțiune catalitică, efectele sunt complicate; în cel mai simplu caz, activitățile componenților separați se adună, dar, deobicei, componenții au efecte de promotor sau de otrăvire, unul asupra altuia.

7. Otrăvirea catalizatorilor

In anumite reacții, produsele de reacție sau chiar reactanții, întârzie procesul, fiind adsorbiți intens de suprafața catalitică. In asemenea cazuri, viteza este invers proporțională cu presiunea substanței *întârzietoare*. Deobicei, substanțele întârzietoare se adsorb activat.

Numele de *otrăvuri* se atribue, în general, substanțelor străine de sistemul de reacție, care reduc viteza prin reducerea centrilor activi. Otrăvirea poate fi temporară sau permanentă.

Substanțele otrăvitoare sunt chemosorbite pe suprafața de contact. Dacă adsorbția este reversibilă, și constanta de echilibru este relativ mică, efectul de otrăvire are o valoare constantă și temporară și poate fi anulat prin eliminarea substanței otrăvitoare din alimentarea reactorului. Astfel, azotul din aer servește ca o otravă temporară în oxidările catalitice.

Otrăvirile frecvente rezultă dintr'o adsorbție ireversibilă a unei substanțe străine din gazele reactante; efectul acestui tip de otrăvire este reducerea progresivă a numărului de centri activi pe unitatea de suprafață. Scăderea în activitatea catalizatorului, observată la mulți catalizatori, în timpul funcționării lor, rezultă dintr'o otrăvire de acest tip (sau din acoperirea suprafeței de contact cu un solid inert, compuși de descompunere, în cazul reacțiilor organice la temperatură înaltă).

Efectul unei anumite otrăvi poate fi exprimat printr'un coeficient de otrăvire α, astfel că:

$$k_c = k_0 (1 - \alpha c),$$

k_c fiind constanta de viteză în prezența unei concentrații c de otravă și k_0 fiind constanta de viteză în absența otrăvii.

Relația dintre adsorbție și otrăvire se poate vedea ușor în diagrama din fig. 26.

Catalizatorul este platina, utilizată în reacția de hidrogenare a acidului crotonic, și s'au adăugat cantități cunoscute de substanță otrăvitoare (hidrogen sulfurat), comparația fiind făcută cu adsorbția hidrogenului în timp.

Specificitatea otrăvirii rezultă și din diagrama din fig. 27; se observă că efectul asupra catalizatorului de platină crește, în cazul compușilor cu sulf, cu greutatea moleculară.

Tabela 4 cuprinde date experimentale asupra otrăvirii platinei cu PH_3, AsH_3, SbH_3, BiH_3; toxicitatea crește cu greutatea atomică.

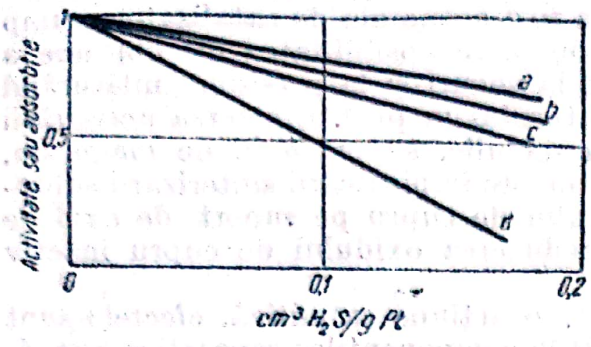


Fig. 26. Relația dintre adsorbție și otrăvire :

a—absorbția după 10 min ; *b*—absorbția după 5 min ; *c*—absorbția după 1 min ; *d*—activitatea.

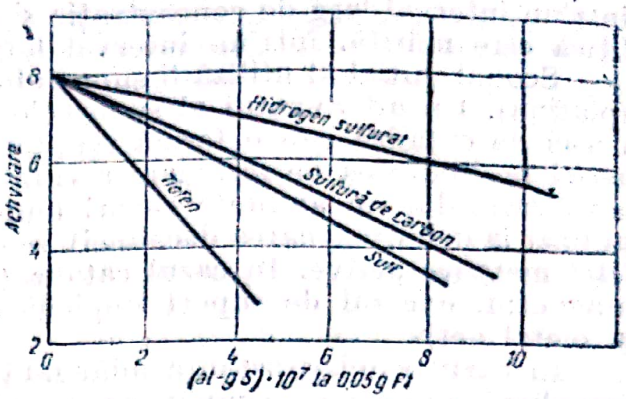


Fig. 27. Specificitatea otrăvirii diferitelor substanțe.

Tabela 4

Otrăvirea platinei cu diferite substanțe

Element	Coeficientul de de otrăvire $\alpha \cdot 10^{-5}$	Toxicitatea relativă	Raza atomică Å
P	1,23	1,0	0,87
As	1,23	1,0	1,25
Sb	1,29	1,05	1,45
Bi	1,59	1,29	1,55

Toxicitatea relativă a metalelor asupra platinei rezultă din tabela 5.

Tabela 5

Toxicitatea relativă a metalelor asupra platinei

Metal	Toxicitatea relativă	Raza atomică *r*, Å	Valența efectivă *n*	r^2n
Cu	1,0	1,27	1	1,61
Ag	1,0	1,44	1	2,07
Hg	1,7	1,49	1	2,22
Tl	2,8	1,69	1	2,89
Ni	3,7	1,24	2	3,08
Fe	4,1	1,27	2	3,22
Co	5,1	1,25	2	3,12
Mn	4,0	1,18	2	2,8
Zn	4,0	1,35	2	3,5
Cd	4,0	1,49	2	4,4
Sn	1	1,40	1 și 2	1,96 și 3,92
Pb	3,7	1,74	1 și 2	3,03 și 6,06

Scanned with OKEN Scanner

Cu excepția staniului, metalele bivalente ocupă o suprafață de câteva ori mai mare decât suprafața ocupată de metalele monovalente.

Toxicitatea relativă pentru diferite otrăvuri dă informații prețioase asupra naturii suprafeței, deoarece dacă fiecare atom sau moleculă de otravă ar otrăvi un singur centru activ, rezultatul ar trebui să fie independent de raza atomică.

8. Analiza suprafeței catalizatorului

Analiza suprafeței catalizatorului dă rezultate interesante în privința mecanismului catalizei și poate servi, în viitor, ca un criteriu științific la alegerea catalizatorilor.

Analiza suprafeței cuprinde o serie de operații care au drept scop determinarea unor proprietăți fizico-chimice ale masei de contact și anume:

a) **Determinarea suprafeței de adsorbție a catalizatorului.** Determinarea suprafeței de adsorbție a catalizatorului se face prin metoda BET. Tabela 6 cuprinde datele obținute pentru câțiva catalizatori.

Tabela 6

Suprafața de adsorbție a unor catalizatori

Masa de contact	Suprafața m^2/g
Fe_3O_4, neredus	0,02
Fe, catalizator fără promotor	0,55
Fe-Al_2O_3 (10,2 %)	11,03
Fe, Al_2O_3 (1,3 %) K_2O (1,5 %)	4,78
Piatră ponce	0,38
Ni pe piatră ponce (91,8 %)	1,27
Cr_2O_3, gel	228
Cr_2O_3, (încălzit o oră la 475 °C)	28
Cr_2O_3, Al_2O_3 (30 %)	168

Trebue amintit că între suprafața de adsorbție și activitatea catalitică nu există o relație simplă; metoda este folosită cu succes la determinarea efectului promotorului asupra valorii suprafeței [v. relațiile (116) și (118)].

b) **Determinarea variațiilor de densitate sau alte proprietăți fizice.** Densitatea catalizatorului cu un component este totdeauna mai mică decât densitatea modificației inactive. Catalizatorul de cupru are o densitate de 7,6, față de 8,9 calculată din dimensiunile cunoscute ale rețelei cristaline.

Tabela 7

Efectul promotorului asupra densității catalizatorului

Catalizator (oxid de molibden + oxid de siliciu)		Densitate
Atomi:	100 Mo + 0,0 Si	6,19
	100 Mo + 3,0 Si	6,23
	100 Mo + 4,4 Si	6,39
	100 Mo + 5,5 Si	6,18
	100 Mo + 10,0 Si	5,97

In tabela 7 se arată efectul unui promotor asupra densității catalizatorului.

Scanned with OKEN Scanner

Maximul de densitate reprezintă, în acest caz, şi maximul de activitate în reacţia de dehidrogenare a hidrocarburilor (catalizatorul a fost redus, în fiecare caz, la 450 °C, timp de 50 ore).

In alte cazuri este posibilă aprecierea catalizatorului prin studiul susceptibilităţii magnetice; amestecul de ZnO — Fe_2O_3 fiind încălzit la diferite temperaturi, activitatea în oxidarea oxidului de carbon are două maxime. Cel mai mare corespunde apariţiei paramagnetismului şi unei fluorescenţe diferite de cea a ZnO. In acelaşi timp, densitatea este minimă; începe cristalizarea feritului de zinc.

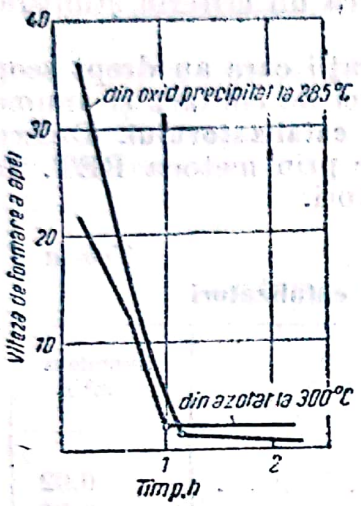


Fig. 28. Reducerea oxidului de nichel cu hidrogen.

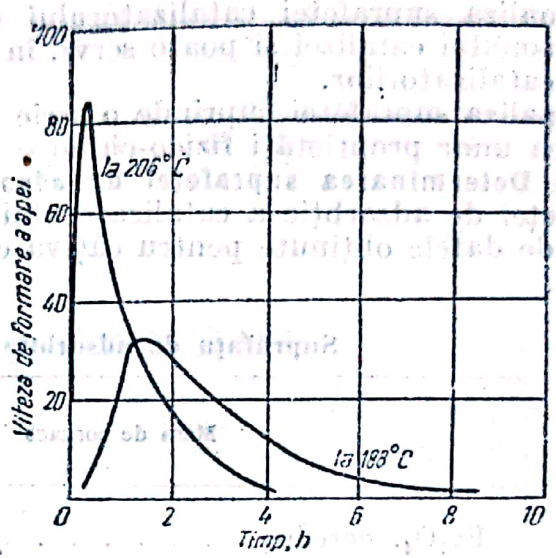


Fig. 29. Reducerea oxidului de fier cu hidrogen.

c) **Determinarea transformărilor chimice în catalizator.** De multe ori, în decursul operaţiilor de preparare, catalizatorul suferă transformări chimice. Cunoaşterea acestor transformări este necesară pentru determinarea caracteristicelor catalizatorului.

Astfel, caolina se activează prin spălare cu acizi; rezultatul acestui tratament constă în eliminarea unor componenţi metalici şi în înlocuirea lor cu hidrogen. Chiar dacă suprafaţa nu este mărită, prin încălzirea caolinei şi eliminarea apei, calităţile suprafeţei sunt mult ameliorate (dacă se prelungeşte încălzirea, începe sinterizarea).

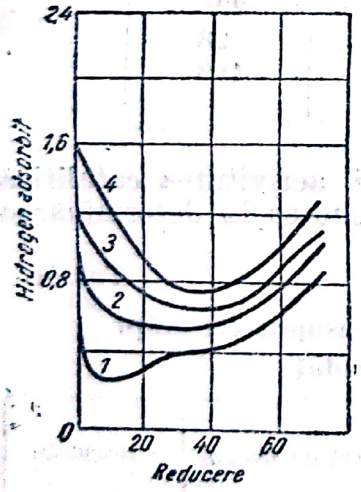


Fig. 30. Adsorbţia şi reducerea:

curba *1* — date după 0,05 ore; curba *2* — date după 0,3 ore; curba *3* — date după 1,0 ore; curba *4* — date după 4,0 ore.

Studiul acestor transformări este deosebit de interesant, în cazul oxizilor şi al sulfurilor care suferă procese chimice complicate, până la forma finală a catalizatorului. Fig. 28 şi 29 reprezintă comportarea diferită la reducere a oxizilor de nichel şi de fier; în primul caz, reacţia de reducere este autocatalitică, la interfaţa dintre cele două solide, iar în al doilea caz, cele două solide fiind complect miscibile, viteza de reacţie depinde numai de suprafaţa solidului care reacţionează. Aceste două tipuri de procese sunt generale pentru toate reacţiile de reducere.

Curbele din fig. 30 reprezintă variaţia adsorbţiei hidrogenului, în funcţie de procentul de reducere la catalizatori ZnO — Cr_2O_3.

Se observă că, la început, adsorbția scade și apoi crește odată cu avansarea reducerii; această variație trebue legată de dispariția unui anumit tip de centri activi pentru reacția cu hidrogen. Aceleași rezultate se obțin și prin studiul căldurii de adsorbție.

Studiul transformărilor chimice ale catalizatorului este deosebit de important în cazul otrăvirii, când la suprafața de contact se formează un nou compus stabil.

d) **Determinarea structurii cristaline a catalizatorilor**[1]). Deoarece metoda de preparare are o deosebită influență asupra structurii catalizatorilor este necesară o metodă de studiu care să constitue, în același timp, și un criteriu de apreciere a catalizatorilor.

Metoda de analiză cu raze Roentgen prezintă un asemenea avantaj; difracția razelor Roentgen permite identificarea rețelei cristaline și orientarea de suprafață; formarea compușilor definiți la adăugare de substanțe străine. Fig. 31 reprezintă în mod evident legătura dintre activitatea catalitică și structura rețelei, în cazul catalizatorului $Fe_2O_3 + Al_2O_3$, în reacția de oxidare a oxidului de carbon.

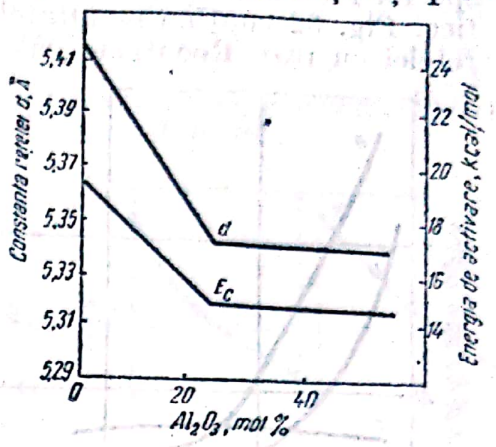


Fig. 31. Variația constantei rețelei și a energiei de activare cu adausul de Al_2O_3 la Fe_2O_3.

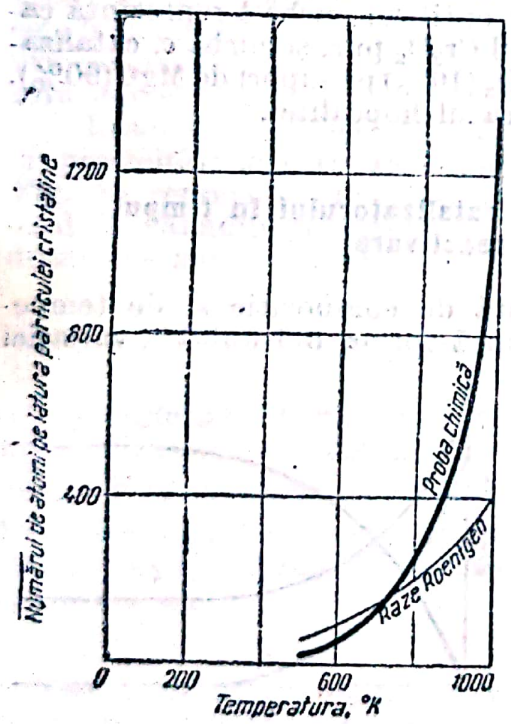


Fig. 32. Sintetizarea oxidului de nichel.

Studiul cu raze Roentgen a arătat condițiile care influențează direct reacția dintre două solide: 1) mărimea particulelor; 2) gradul de amestecare al celor două pulberi; 3) comprimarea amestecului; 4) agitarea în timpul reacției; 5) temperatura; 6) reactivitatea componenților; 7) prezența impurităților, în special a celor care pot pătrunde în rețeaua cristalină; 8) atmosfera de preparare.

e) **Determinarea structurii superficiale a catalizatorului**[1]). Metodele de importanță practică sunt difracția electronică și, în anumite cazuri, examenul microscopic.

f) **Determinarea proprietăților electrice ale suprafeței.** Prin studiul proprietăților electrice ale suprafeței catalizatorului, s'au putut obține rezultate interesante; activitatea catalitică și modificările în natura suprafeței de contact sunt legate de variații ale încărcării electrice a catalizatorului și de proprietățile fotoelectronice ale suprafeței.

g) **Determinarea scăderii activității catalizatorului prin modificarea fizică a suprafeței.** Activitatea catalitică poate scădea în timp, afară de efectul otrăvirii, și din cauza unor modificări ale suprafeței de contact.

[1]) Pentru date complecte, v. „Metode pentru studierea catalizatorilor", Ed. Ac. de Științe a U.R.S.S., Moscova, 1948.

Se poate afirma, că, în general, activitatea este legată de o anumită deformare superficială a rețelei cristaline și că, prin încălzire, catalizatorul și în special metalele, recristalizează, ceeace are ca efect scăderea activității catalitice. Fig. 32 conține rezultatele obținute cu oxid de nichel, atât prin analiza rețelei cu raze Roentgen, cât și pe cale chimică, prin oxidarea cu hipoclorit de sodiu în funcție de temperatura de preparare. Ordonata reprezintă numărul de atomi pe latura particulei cristaline. Calculul se bazează pe presupunerea că numai atomii de suprafață se combină cu oxigenul.

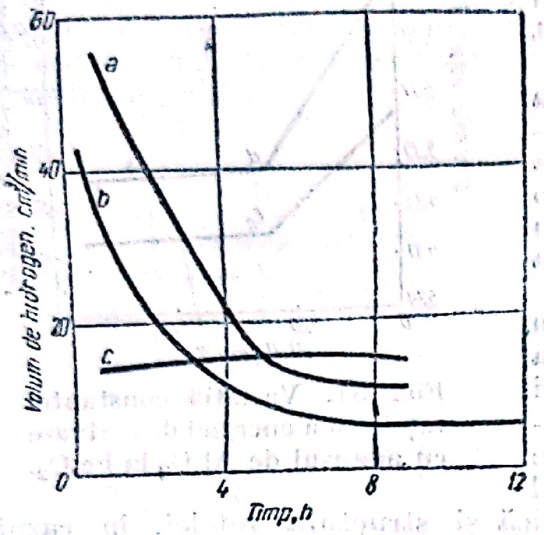


Fig. 33. Variația activității oxidului de crom în reacția de dehidrogenare a decalinei.

Adăugirea unor cantități mici de oxid de aluminiu la oxidul de nichel reduce considerabil viteza de creștere a particulei cristaline; prin observații directe se demonstrează, astfel, că unul dintre efectele promotorilor este împiedicarea transformărilor suprafeței. Rolul promotorilor și al suporților asupra activității și rezistenței în timp a activității catalizatorului rezultă din examinarea fig. 33 în care curba *a* reprezintă catalizatorul Cr_2O_3, cu promotor SiO_2 în proporția optimă; curba *b* reprezintă catalizatorul Cr_2O_3 pur, și curba *c*, catalizatorul Cr_2O_3 (10%) pe suport de MgO(90%). Aceleași rezultate au fost obținute și în cazul hopcalitei.

9. Factorii care influențează activitatea catalizatorului în timpul funcționării. Regenerare și reactivare

Activitatea catalizatorului este influențată de compoziție și de temperatura de lucru; curba *A* din fig. 34 reprezintă forma obișnuită a variației activității catalitice în timpul funcționării. Activitatea catalizatorului scade repede până la o anumită valoare care rămâne constantă timp îndelungat. Curba *B* reprezintă anularea activității, iar curba *C* reprezintă cazul în care activitatea crește până la o valoare constantă.

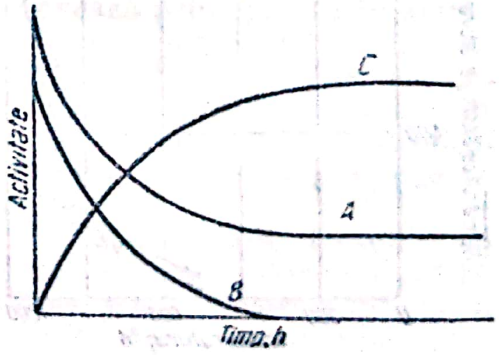


Fig. 34. Variația activității catalitice în timpul funcționării.

Catalizatorii de tipurile *C* și *A* pot fi comparați, fără dificultate, după ce au atins valoarea constantă de funcționare, pe când în cazul tipului *B*, trebue folosită, pentru comparație, o mărime arbitrară (valoarea după un timp determinat).

In general, o creștere a temperaturii de lucru produce o mărire a activității; utilizarea temperaturilor înalte este însă limitată, deoarece se intensifică reacțiile secundare și se transformă natura suprafeței (fig. 32).

In cazul reacțiilor organice la temperatură înaltă, catalizatorul se acoperă cu un strat de compuși macromoleculari sau de carbon; pentru curățirea catalizatorului de acest depozit se pot folosi trei procedee.

a) Se folosesc două sau mai multe reactoare în paralel, astfel că, în timp ce unele funcționează, celelalte sunt curățite prin oxidare. Căldura degajată de oxidare se îndepărtează din reactor prin recircularea gazelor calde, la care se adaugă cantități mici de aer, prin răcirea patului de cataliză, prin circulație de gaze sau de lichid de transfer (ceeace necesită un reactor special, cu suprafață mare de transfer de căldură) și utilizarea căldurii de regenerare din patul de cataliză în perioadele de funcționare (regenerare adiabatică), aplicabilă, bineînțeles, numai în cazul reacțiilor catalitice endoterme.

b) Catalizatorul poate fi scos continuu din reactor și transportat în regenerator, unde se arde depozitul. Se poate utiliza catalizatorul fluidizat; în procedeul cu „pat mobil", timpul în care catalizatorul este în reactor—adică viteza de circulație a catalizatorului — este asemănător cu perioada de funcționare a operației cu „pat fix".

c) Depozitul depus pe catalizator poate fi eliminat printr'o adăugire de component de regenerare în reactanți (de exemplu, vapori de apă care elimină carbonul prin reacția gazului de apă, dând oxid de carbon, bioxid de carbon, apă).

Deactivarea datorită transformărilor suprafeței se compensează, deobicei, prin creșterea temperaturii de lucru (sau a presiunii), dar se pot atinge ușor condiții neeconomice și astfel catalizatorul este înlocuit sau supus *reactivării*, care îndepărtează urmele otrăvirilor sau adaugă constituentul pierdut prin antrenare.

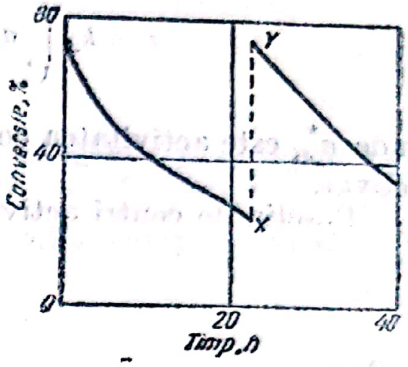


Fig. 35. Activitatea și reactivarea catalizatorului de oxid de vanadiu în reacția de hidrogenare a crezolului la toluen.

Reactivarea constă în oxidări și în reduceri alternative, sau în disolvări și precipitări pentru restabilirea structurii de suprafață a catalizatorului. Fig. 35 reprezintă activitatea și reactivarea (4 ore aer) catalizatorului de oxid de vanadiu, în reacția de hidrogenare a crezolului la toluen (*X* — introducere de aer, 4 ore, *Y* — introducere de crezol și hidrogen după reactivare).

10. Cinetica reacțiilor catalitice

a) **Viteza și echilibrul chemosorbției.** Viteza de chemosorbție este proporțională cu activitatea componentului adsorbit la interfață în unitate de concentrație și cu concentrația c_s' a centrilor activi liberi pe unitatea de suprafață. Deoarece suprafața materialului poros este, în general, necunoscută, viteza de reacție se raportează la unitatea de timp și la unitatea de masă a solidului cu suprafața a_m:

$$r_A = k_A\, a_{Ai}\, c_s, \tag{126}$$

c_s fiind numărul de centri activi liberi pe unitatea de masă de contact și a_{Ai}, activitatea componentului A la interfață.

Deoarece chemosorbția este reversibilă, viteza de desorbție este dată de relația:

$$r_A' = k_A'\, c_A, \tag{127}$$

c_A fiind concentrația molară a componentului A, adsorbit pe unitate de masă de contact. Viteza totală de adsorbție este dată de relația:

$$r = k_A\, a_{Ai}\, c_s - k_A'\, c_A. \tag{128}$$

Scanned with OKEN Scanner

La echilibru de adsorbție, $r = 0$,

$$\frac{c_A}{a^*_{Ai}\, c_s} = \frac{k_A}{k'_A} = K_A, \tag{129}$$

K_A fiind constanta de echilibru pentru adsorbția componentului A.
Ecuația (128) se poate scrie:

$$r = k_A \left(a_{Ai}\, c_s - \frac{c_A}{K_A} \right) = k_A c_s\, (a_{Ai} - a^*_{Ai}), \tag{130}$$

unde a^*_{Ai} este activitatea componentului A în echilibru cu moleculele adsorbite activat.

Fracția de centri activi liberi θ_s este dată de:

$$\frac{c_s}{\mathcal{S}} = 1 - \frac{n_A}{N_A} = \theta_s, \tag{131}$$

unde:

$\mathcal{S}$ este numărul de moli de centri activi pe unitatea de masă de catalizator;

n_A — numărul de moli de component A, adsorbit pe unitatea de masă de catalizator;

N_A — numărul de moli de component A, adsorbit pe unitatea de masă de catalizator, când toate pozițiile sunt ocupate.

Dacă se notează cu a_m suprafața unității de masă de catalizator și cu $\mathcal{S}'$ numărul total de centri activi pe unitatea de suprafață, numărul total de centri activi pe unitate de masă, $\mathcal{S}$, este dat de:

$$\mathcal{S} = \frac{\mathcal{S}' a_m}{\mathcal{N}},$$

$\mathcal{N}$ fiind numărul lui Avogadro.

Dacă o parte din suprafață nu este accesibilă adsorbției în mod egal, trebue să se introducă în relațiile de mai sus un factor de eficacitate E (v. fig. 18).

Dacă alături de componentul A se mai găsesc reactanții B, produsele L și M și inertul I, care sunt adsorbiți pe centrii activi de același tip, ecuațiile de mai sus pot fi scrise pentru fiecare component cu:

$$c_s = \mathcal{S} - (c_A + c_B + c_I + \ldots). \tag{132}$$

La echilibru, conform relației (131), ecuația (132) se poate scrie:

$$c_s = \mathcal{S} - c_s\, (a_{Ai} K_A + a_{Bi} K_B + a_{Ii} K_I + \ldots) \tag{133}$$

și, deci:

$$c_s = \frac{\mathcal{S}}{(1 + a_{Ai} K_A + a_{Bi} K_B + a_{Ii} K_I)}, \tag{134}$$

Concentrația de echilibru c_A este,

$$c_A = \frac{a_{Ai} K_A \mathcal{S}}{(1 + a_{Ai} K_A + a_{Bi} K_B + a_{Ii} K_I \ldots)} \tag{135}$$

Scanned with OKEN Scanner

Ecuații asemănătoare se pot scrie pentru fiecare component al sistemului, pentru concentrațiile de echilibru de suprafață.

Teoria vitezei absolute de reacție, aplicată în cazul adsorbției, conform schemei. [v. și relația (116)] :

$$A + s \rightleftharpoons As^{\ddagger} = As,$$

duce la constanta de viteză a adsorbției pe unitatea de masă de catalizator :

$$k_A = \frac{k_B T}{h} e^{-\frac{\Delta H_A^{\ddagger}}{RT} + \frac{\Delta S_A^{\ddagger}}{R}}$$

(în baza presupunerii că activitățile constituenților adsorbiți sunt egale cu concentrții molale pe unitatea de masă de adsorbent); $\Delta H_A^{\ddagger}$ și $\Delta S_A^{\ddagger}$ sunt, respectiv, entalpia și entropia de activare a adsorbției componentului A.

Pentru desorbție :

$$k_A' = \frac{k_B T}{h} e^{-\frac{\Delta H_A^{\ddagger'}}{RT} + \frac{\Delta S_A^{\ddagger'}}{R}}.$$

Constanta de echilibru :

$$k_A = e^{-\frac{\left(\Delta H_A^{\ddagger} - \Delta H_A^{\ddagger'}\right)}{RT} + \frac{\Delta S_A^{\ddagger} - \Delta S_A^{\ddagger'}}{R}} = e^{-\frac{\Delta H_A^0}{RT} + \frac{\Delta S_A^0}{R}},$$

unde ΔH_A^0 este entalpia standard, iar ΔS_A^0, entropia standard de adsorbție.

In cazul când molecula A se disociază prin adsorbție, ecuația (135) devine :

$$c_A = \frac{\sqrt{a_{A_2 i} K_{A_2}}\, \mathcal{S}}{1 + \sqrt{a_{A_2 i} K_{A_2}} + a_{Bi} K_B + a_{Ii} K_I + \ldots} \qquad (136)$$

care se aplică în cazul adsorbției azotului și a hidrogenului.

b) **Reacții de suprafață.** In reacția catalitică eterogenă, combinarea celor doi reactanți se face pe suprafața solidului ; reacția are loc, fie între moleculele adsorbite și molecule din faza gaz, fie între moleculele adsorbite pe centri activi alăturați. In al doilea caz, viteza de reacție este proporțională cu numărul de perechi de molecule A și B, adsorbite pe centri activi alăturați, pe unitatea de suprafață ; într'o reacție monomoleculară, molecula adsorbită A reacționează cu centrul activ, pentru a forma un complex care se poate rupe în doi componenți adsorbiți pe doi centri activi alăturați și, deci, viteza de reacție este proporțională cu numărul moleculelor A, adsorbite pe centri activi cu centrii activi alăturați liberi. Dacă fiecare centru activ este înconjurat de s, centri activi, o moleculă A adsorbită este vecină cu $s\theta_s$ centri activi liberi, θ_s fiind fracția liberă de centri activi (131).

Numărul de molecule B adsorbite și vecine cu molecula A adsorbită este $s\theta_B$, θ_B reprezentând fracția de centri activi ocupată cu molecule B.

Deoarece :

$$\theta_s = \frac{c_s}{\mathcal{S}} \text{ și } \theta_B = \frac{c_B}{\mathcal{S}},$$

se poate scrie:

$$c_{As} = \frac{s}{\mathcal{S}} c_A c_s \quad \text{și} \quad c_{AB} = \frac{s}{\mathcal{S}} c_A c_B, \tag{137}$$

unde:

c_{As} este concentrația pe unitatea de masă a perechilor de molecule A adsorbite și centri liberi vecini;

c_{AB} — concentrația pe unitate de masă de catalizator a perechilor de molecule A și B adsorbite alăturat. Viteza reacției monomoleculare este dată de relația:

$$r = k\, c_{As} = k \frac{s}{\mathcal{S}} c_A c_s \tag{138}$$

și a reacției dintre molecule A și B, de relația:

$$r = k\, c_{AB} = k \frac{s}{\mathcal{S}} c_A c_B. \tag{139}$$

Pentru reacția reversibilă $A + B \rightleftharpoons L + M$, viteza reacției de suprafață și devine:

$$r = k \frac{s}{\mathcal{S}} \left(c_A c_B - \frac{c_L c_M}{K'} \right), \tag{140}$$

K' fiind constanta de echilibru a reacției de suprafață:

$$K' = \frac{c_L c_M}{c_A c_B}.$$

Dacă reacția de suprafață rezultă din combinarea directă a moleculei A adsorbite cu molecula B din gaz, viteza de reacție devine:

$$r = k\, a_{Bi}\, c_A. \tag{141}$$

c) **Expresii generale pentru reacții de suprafață.** Față de cele expuse mai sus, pentru reacțiile de suprafață se pot stabili expresii generale, în termeni numai de activitățile componenților în fluid la interfață și constantele sistemului. Astfel, pentru o reacție de tipul:

$$A + B \rightleftharpoons L,$$

sistemul incluzând și component inert I, viteza de reacție totală este dată de relațiile (138) și (139):

$$r = \frac{s}{\mathcal{S}} (k\, c_A c_B - k'\, c_L c_s). \tag{142}$$

Concentrațiile de suprafață pot fi exprimate și în termeni de activitate la interfață prin ecuațiile (126) și (127). Viteza de adsorbție a componentului A este, deci, egală cu viteza totală de reacție; viteza totală este diferența dintre viteza de adsorbție și cea de desorbție:

$$r = k_A\, a_{Ai}\, c_s - k'_A\, c_A = k'_A (K_A\, a_{Ai}\, c_s - c_A)$$

și, astfel:

$$c_A = K_A\, a_{Ai}\, c_s - \frac{r}{k'_A}.$$

Relații asemănătoare pot fi scrise pentru fiecare component, reactant sau produs al reacției, și astfel ecuația (142) devine :

$$r = \frac{s}{\mathcal{S}}\left[k\left(K_A\, c_{Ai}\, c_s - \frac{r}{k'_A}\right)\left(K_B\, a_{Bi}\, c_s - \frac{r}{k'_B}\right) - k'\left(K_L\, a_{Li}\, c_s + \frac{r}{k'_L}\right)c_s\right]. \quad (143)$$

Concentrația c_s, a centrilor activi liberi, se poate scrie :

$$\begin{aligned} c_s &= \mathcal{S} - (c_A + c_B + c_L + c_I + \ldots) = \\ &= \mathcal{S} - c_s\,(K_A\, a_{Ai} + K_B\, a_{Bi} + K_R\, a_{Ri} + K_I a_{Ii} + \ldots) + \\ &\quad + r\left(\frac{1}{k'_A} + \frac{1}{k'_B} - \frac{1}{k'_R}\right) = \\ &= \frac{\mathcal{S} + r\left(\dfrac{1}{k'_A} + \dfrac{1}{k'_B} + \dfrac{1}{k'_R}\right)}{(1 + K_A\, a_{Ai} + K_B\, a_{Bi} + K_R\, a_{Ri} + K_I\, a_{Ii} + \ldots)}. \end{aligned} \quad (144)$$

d) **Mecanisme de reacții.** Ecuațiile de tipurile (143) și (144) permit exprimarea complectă a vitezei de reacție. Dacă valorile constantelor sunt cunoscute, ecuația poate fi rezolvată grafic.

Ecuația cuprinde atât vitezele de adsorbție, cât și vitezele reacțiilor de suprafață. S'a arătat, la început, că în cele mai multe cazuri din practică se pot considera ca determinante de viteză numai procesele cele mai lente, iar pentru celelalte procese se poate considera echilibrul atins.

Procesul lent poate fi reacția de suprafață sau adsorbția unui reactant (desorbția unui produs) ; pe baza acestei presupuneri se poate ajunge la ecuații simple.

Reacții monomoleculare. Pentru reacțiile monomoleculare reversibile (de exemplu, isomerizarea) se pot imagina două mecanisme : transformarea moleculei de reactant în molecula de produs este legată de un singur centru activ (mecanismul I) și transformarea moleculei de reactant se datorește adsorbției pe doi centri activi alăturați (mecanismul II).

In cazul mecanismului I, viteza de reacție este proporțională cu concentrația moleculelor adsorbite :

$$r = k\, c_A ; \quad (145)$$

în cazul mecanismului II, viteza de reacție este :

$$r = k\, c_{As} = k\frac{s}{\mathcal{S}}\, c_A\, c_s.$$

Dacă reacția de suprafață este determinantă de viteză, se consideră toate procesele de adsorbție la echilibru. In cazul *mecanismului I*, ecuația (145) devine, cu ecuația (135),

$$r = \frac{k\,\mathcal{S}}{1 + a_{Ai}\, K_A + a_{Li}\, K_L + a_{Ii}\, K_I + \ldots}\left(a_{Ai}\, K_A - \frac{a_{Li}\, K_L}{K_{\mathcal{S}}}\right), \quad (146)$$

$k_{\mathcal{S}} = k/k'$ fiind constanta de echilibru a reacției.

La echilibru, viteza este zero și

$$\frac{a_{Li}}{a_{Ai}} = \frac{K_A}{K_L} K_S = K$$

care, înlocuit în ecuația (146), duce la :

$$r = \frac{k\,\mathcal{S}\,K_A}{1 + a_{Ai}K_A + a_{Li}K_L + a_{Ii}K_I + \ldots}\left(a_{Ai} - \frac{a_{Li}}{K}\right). \qquad (147)$$

In cazul *mecanismului II*, ecuația (138) și ecuațiile (134) și (135) duc la :

$$r = \frac{k\,s\mathcal{S}\,K_A}{(1 + a_{Ai}K_A + a_{Li}K_L + a_{Ii}K_I + \ldots)^2}\left(a_{Ai} - \frac{a_{Li}}{K}\right). \qquad (148)$$

Dacă *adsorbția reactantului este determinantă de viteză*, reacția de suprafață și celelalte adsorbții sunt la echilibru :

$$r = k_A\left(a_{Ai}\,c_s - \frac{c_A}{K_A}\right). \qquad (149)$$

Concentrațiile de suprafață ale tuturor componenților, afară de c_A, pot fi exprimate prin ecuații asemănătoare cu ecuația (129) ; c_A poate fi calculat din echilibrul reacției de suprafață :

$$c_A = \frac{c_L K_A}{K K_L} = \frac{a_{Li}\,c_s\,K_A}{K}$$

și, deci :

$$c_s = \mathcal{S} - (c_A + c_B + c_I + \ldots) = \mathcal{S} - c_s\left(a_{Li}\frac{K_A}{K} + a_{Li}K_L + \ldots\right)$$

sau :

$$c_s = \frac{\mathcal{S}}{1 + a_{Li}\dfrac{K_A}{K} + a_{Li}K_L + a_{Ii}K_I + \ldots}$$

și astfel ecuația (149) devine :

$$r = \frac{k_A\,\mathcal{S}}{1 + a_{Li}\dfrac{K_A}{K} + a_{Li}K_L + a_{Ii}K_I + \ldots}\left(a_{Ai} - \frac{a_{Li}}{K}\right). \qquad (150)$$

Ecuația (150) este independentă de mecanismul reacției de suprafață. In cazul când K are o valoare mică, viteza de reacție este independentă de activitatea componentului A, ceeace se observă la reacțiile a căror viteză este determinată de viteza de desorbție a produsului.

Comparația între reacțiile determinate de reacția de suprafață și reacțiile determinate prin adsorbție se face cu ecuațiile (147), (148) și (150).

Scanned with OKEN Scanner

Reacții bimoleculare-monomoleculare, $A + B \rightleftharpoons L$.

In presupunerea că aceste reacții au loc între molecule A și B, adsorbite pe centri alăturați, este necesar ca reacția inversă monomoleculară să aibă un mecanism indicat de ecuația (137), deci:

$$c_{Ls} = \frac{s}{\mathcal{S}} c_L c_s . \tag{151}$$

Pentru *reacții a căror viteză este determinată de reacția de suprafață*:

$$r = \frac{k s \mathcal{S} K_A K_B}{(1 + a_{Ai} K_A + a_{Bi} K_B + a_{Li} K_L + a_{Ii} K_I + \ldots)^2} \left(a_{Ai} a_{Bi} - \frac{a_{Li}}{K} \right). \tag{152}$$

Dacă *adsorbția componentului A este determinantă de viteză*:

$$r = \frac{k_A \mathcal{S}}{1 + a_{Bi} K_B + \frac{a_{Li} K_A}{a_{Bi} K} + a_{Li} K_L + a_{Ii} K_I + \ldots} \left(a_{Ai} - \frac{a_{Li}}{a_{Bi} K} \right), \tag{153}$$

iar *dacă adsorbția componentului L este determinantă*:

$$r = \frac{k_L \mathcal{S} K}{1 + a_{Ai} K_A + a_{Bi} K_B + a_{Ai} a_{Bi} K K_L + a_{Ii} K_I + \ldots} \left(a_{Ai} a_{Bi} - \frac{a_{Li}}{K} \right). \tag{154}$$

Din ecuația (152) rezultă că mărirea activității componentului B mărește viteza inițială de reacție ($a_{Li} = 0$), iar din ecuația (153) rezultă că mărirea activității componentului B micșorează viteza inițială ($a_{Li} = 0$), ceeace este caracteristic reacțiilor bimoleculare determinate prin adsorbția unui reactant. Din relația (154) rezultă că, dacă K este mare, viteza este independentă de activitatea produsului și poate să se apropie de $k_L \mathcal{S}/K_L$, independent de activitățile reactanților și ale produselor de reacție.

Dacă reacția de suprafață are loc între moleculele A adsorbite și moleculele B, din faza gaz, viteza este proporțională cu produsul concentrației de suprafață A și activitatea de interfață a componentului B. Rezultă relații asemănătoare cu (152), (153), (154), care nu mai conțin adsorbția lui B.

Dacă reacția de suprafață este determinantă de viteză, s nu apare în relația (152) și numitorul intră la puterea întâia.

Reacții bimoleculare: $A + B \rightleftharpoons L + M$

In cazul *reacției determinate de reacția de suprafață*:

$$r = \frac{k s \mathcal{S} K_A K_B}{(1 + a_{Ai} K_A + a_{Bi} K_B + a_{Li} K_L + a_{Mi} K_M + a_{Ii} K_I + \ldots)^2} \times \left(a_{Ai} a_{Bi} - \frac{a_{Li} a_{Mi}}{K} \right). \tag{155}$$

Dacă *adsorbția componentului A este determinantă de viteză*:

$$r = \frac{k_A \mathcal{S}}{1 + \frac{a_{Li} a_{Mi} K_A}{a_{Bi} K} + a_{Bi} K_B + a_{Li} K_L + a_{Mi} K_M + a_{Ii} K_I + \ldots} \times \left(a_{Ai} - \frac{a_{Li} a_{Mi}}{a_{Bi} K} \right), \tag{156}$$

Scanned with OKEN Scanner

iar în cazul când *adsorbția componentului L este determinantă*:

$$r = \frac{k_L S K}{1 + a_{Ai} K_A + a_{Bi} K_B + \frac{a_{Ai} a_{Bi} K_L K}{a_{Mi}} + a_{Mi} K_M + a_{Ii} K_i + \ldots} \times \left(\frac{a_{Ai} a_{Bi}}{a_{Mi}} - \frac{a_{Ii}}{K} \right). \quad (157)$$

Ecuațiile (155—157) sunt asemănătoare cu ecuațiile (152—154).

Dacă moleculele reactanților și ale produselor sunt disociate prin adsorbție, ecuațiile (156 și 157) iau forma ecuațiilor (136).

Ecuațiile indicate sunt bazate pe presupunerea că centrii activii au proprietăți identice (de fapt, energia de activare crește treptat, odată cu ocuparea progresivă a centrilor activi) și pe presupunerea independenței adsorbției componenților sistemului (în general intervin efecte de interacțiune între moleculele adsorbite). Din această cauză, ecuațiile sunt valabile numai într'un domeniu anumit de condiții experimentale, domeniu în care au fost determinate constantele care intră în expresia vitezelor de reacție.

e) **Ecuații de conversie.** Intr'un reactor continuu, relația dintre viteza spațială și conversie se obține prin considerarea unei secțiuni elementare de reactor cu masa activă dw, de catalizator, în care se obține conversia dx:

$$W\,dx = r\,dw$$

unde:

W este debitul de alimentare în masă, pe unitatea de timp;
r — viteza de reacție, în moli pe unitate de masă catalizator și unitate de timp;
x — conversia, în moli pe unitate de masă de debit de alimentare
w — masa catalizatorului.

Prin integrare se obține:

$$\frac{w}{W} = \frac{1}{S_v} \frac{\rho_a}{\rho} = \int_0^x \frac{dx}{r}, \quad (158)$$

unde:

S_v este viteza spațială, în volum de debit de alimentare pe volum de catalizator și unitate de timp;
ρ — densitatea debitului de alimentare;
ρ_a — densitatea aparentă a catalizatorului.

Integrarea ecuației (158) se poate face numai când se cunoaște expresia vitezei de reacție r în funcție de conversie.

In toate cazurile este recomandabilă integrarea grafică a ecuației (158), care este absolut necesară în cazul reacțiilor complicate.

La temperatură și la presiune constantă se pot utiliza ecuațiile integrate enumerate mai jos; se presupune că gazele sunt perfecte, că în alimentare lipsesc produsele de reacție și că reacția de suprafață este determinantă de viteză (efectele de difuziune sunt neglijabile).

Notații:

O este factorul de proporționalitate (din ecuațiile de viteză);
W — debitul de alimentare, în moli/unitate de timp;
K — constanta de echilibru K_p a reacției;
$K_A, K_B, \ldots$ — constantele de adsorbție ale componenților A, B, ...;

n_{A^0} — numărul inițial de moli de component A la mol de debit de alimentare;
n_I — moli de component inert I la mol de debit de alimentare;
w — masa de catalizator;
π — presiunea totală.

Reacția $A \rightleftharpoons L$.

x — moli A reacționați pe mol de debit de alimentare.

Mecanismul I [introducerea ecuației (147) în ecuația (158)]:

$$c\frac{w}{W} = \frac{\alpha a + \beta n_{A^0}}{a^2} \ln\left(\frac{n_{A^0}}{n_{A^0} - ax}\right) - \frac{\beta x}{a} \tag{159}$$

$$c = k\,\mathcal{S}\,K_A;\ a = 1 + \frac{1}{K};\ \alpha = \frac{1}{\pi} + K_A n_{A^0} + K_I n_I;\ \beta = K_L - K_A.$$

Mecanismul II [introducerea ecuației (148) în ecuația (158)]:

$$\frac{c}{\pi}\left(\frac{w}{W}\right) = \left(\frac{\alpha^2}{a} + \frac{2\alpha\beta n_{A^0}}{a^2} + \frac{\beta^2 n_{A^0}^2}{a^3}\right)\left(\ln\frac{n_{A^0}}{n_{A^0} - ax}\right) - \frac{2\alpha\beta x}{a} - \frac{\beta^2 x^2}{2a} - \frac{\beta^2 n_{A^0} x}{a^2} \tag{160}$$

$$c = ks\,\mathcal{S}\,K_A;\ a = 1 + \frac{1}{K};\ \alpha = \frac{1}{\pi} + K_A n_{A^0} + K_I n_I;\ \beta = K_L - K_A.$$

Reacția $A \rightleftharpoons L + M$.

x — moli A reacționați pe mol de debit de alimentare.

dacă $n_{A^0} = 1$ (*Apur*):

$$\frac{c}{\pi}\left(\frac{w}{W}\right) = \frac{1}{2\sqrt{a}}\left(\alpha^2 - \frac{\beta^2}{a}\right)\ln\frac{1 + x\sqrt{a}}{1 - x\sqrt{a}} - \frac{\alpha\beta}{a}\ln(1 - ax^2) - \frac{\beta^2 x}{a} \tag{161}$$

$$c = ks\,\mathcal{S}\,K_A;\ a = 1 + \frac{\pi}{K};\ \alpha = \frac{1}{\pi} + K_A;\ \beta = \frac{1}{\pi} + K_L + K_M - K_A.$$

Dacă I este în cantitate foarte mare (variația numărului total de moli este neglijabilă):

$$\frac{c}{\pi}\left(\frac{w}{W}\right) = \left(\frac{\beta^2}{2a^2} - \frac{\alpha\beta}{a}\right)\left(\ln\frac{n_{A^0} - x - ax^2}{n_{A^0}}\right) - \frac{\beta^2 x}{a} + \frac{\beta^2(1 + 2n_{A^0}a)}{2a^2} - \left(\frac{\alpha\beta}{a} - \alpha^2\right)\frac{1}{\gamma}\ln\frac{(2ax + 1 + \gamma)(1 - \gamma)}{(2ax + 1 - \gamma)(1 + \gamma)} \tag{162}$$

$$c = ks\,\mathcal{S}\,K_A;\ a = \frac{\pi}{K};\ \alpha = \frac{1}{\pi} + K_A n_{A^0} + K_I n_I;$$

$$\beta = K_L + K_M - K_A;\ \gamma = \sqrt{4n_{A^0}a + 1}.$$

Scanned with OKEN Scanner

Reacția $A + B \rightleftarrows 2L$.
Număr de moli A = număr de moli B;
x — număr de moli L formați pe mol de debit de alimentare;
n_0 — numărul de moli $A + B$ pe mol de debit de alimentare (inițial).

$$\frac{c}{\pi}\left(\frac{w}{W}\right) = \frac{\beta^2 x}{a} + \left(\frac{\alpha\beta}{a} + \frac{\beta^2 n_0}{a^2}\right) \ln\left(\frac{ax^2 - 2n_0 x + n_0^2}{n_0^2}\right) +$$

$$+ \frac{1}{2\gamma}\left[\alpha^2 + \frac{2\alpha\beta n_0}{a} + \frac{\beta^2 n_0^2 (2-a)}{a^2}\right] \ln\left(\frac{(ax - n_0 - \gamma)(-n_0 + \gamma)}{(ax - n_0 + \gamma)(-n_0 - \gamma)}\right) \qquad (163)$$

$$c = k s S K_A K_B; \quad a = 1 - \frac{4}{K}; \quad \alpha = \frac{1}{\pi} + (K_A + K_B)\frac{n_0}{2} + K_I n_I;$$

$$\beta = K_L - \frac{(K_A + K_B)}{2}; \quad \gamma = \sqrt{n_0^2 - a n_0^2}.$$

11. Factorul de activitate. Condiții de comparație a catalizatorilor

Ecuațiile de conversie se aplică numai în cazul unei activități constante a catalizatorului; din cauza deactivării, constantele se modifică și ar trebui evaluate pentru fiecare valoare a activității catalitice. Dacă variațiile activității catalitice nu sunt prea mari, se poate introduce, în ecuațiile de viteză, un factor de activitate (la numărător), care depinde numai de activitatea catalizatorului.

Pentru aceeași conversie x, la catalizatori cu activități diferite este necesară întrebuințarea unor viteze spațiale diferite, conform relației:

$$\frac{\mathcal{L}_{r2}}{\mathcal{L}_{r1}} = \left[\frac{\left(\frac{w}{W}\right)_1}{\left(\frac{w}{W}\right)_2}\right]_x$$

$\mathcal{L}_r$ fiind factorii de activitate.

Se poate considera un catalizator de referință cu $\mathcal{L}_{r1} = 1$; valorile $\mathcal{L}_{r2}, \mathcal{L}_{r3}, \ldots$ ale altor catalizatori pot fi determinate experimental din vitezele spațiale. Curba din fig. 36 reprezintă curba de comparație a catalizatorului de referință (arbitrar); un alt catalizator cu conversia B are un factor de activitate:

$$\left(\mathcal{L}_{r2}\right)_B = \frac{c}{b},$$

iar altul, cu conversia D:

$$\left(\mathcal{L}_{r3}\right)_D = \frac{e}{d}.$$

Scanned with OKEN Scanner

In datele de laborator, factorii de activitate sunt mai indicați decât raportele de conversie B/A sau D/A (fig. 36).

La compararea catalizatorilor între ei, deci la determinarea factorilor de activitate, trebue îndeplinite următoarele condiții :

a) Granulele de catalizator trebue să fie uniforme, ca formă și dimensiuni. Dacă granula are formă cilindrică, raportul

$$\frac{lungime}{diametru}\ 3 : \leqslant 1,$$

altfel, cilindrii se alătură unul de altul.

$$\frac{diametrul\ tubului}{diametrul\ granulei} \geqslant 5 : 1,$$

altfel, caracterul aranjării în tubul de cataliză al granulelor este afectat.

b) Granulele trebue să fie îngrămădite în tubul de cataliză, uniform, fără neregularități.

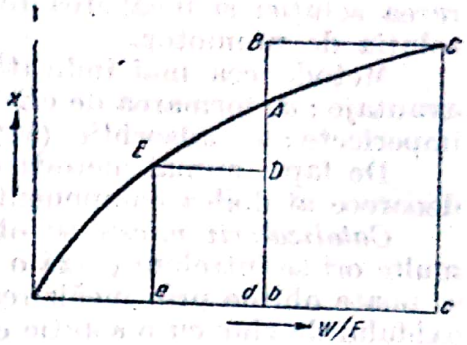


Fig. 36. Curba de comparație a catalizatorului de referință.

c) Să nu existe catalizator sub formă de pulbere.

d) Volumul catalizatorului trebue să nu fie atât de mic, încât gazele să nu aibe contact eficient cu granulele.

e) Masa de contact trebue să nu prezinte canale, prin care gazele să treacă peste catalizator.

f) Conversia completă, sau aproape completă a reactanților trebue să nu aibă loc pentru un volum foarte mic de catalizator.

g) Reacția în faza omogenă (gaz) trebue anulată.

12. Prepararea catalizatorilor

Metoda de preparare a catalizatorilor trebue să fie cunoscută în detaliu, nu numai din cauza unei manipulări ușoare, dar și din cauza influenței detaliilor asupra structurii catalizatorilor.

Substanțele chimice, naturale sau industriale, sunt rareori dotate cu activitate catalitică și trebue preparate într'un mod special.

Prepararea catalizatorilor necesită următoarele faze :

a) alegerea substanței prime într'o formă dorită ;

b) formarea acestei substanțe în granule (catalizatori fără suport) sau depunerea substanței pe un suport ;

c) activarea masei de contact prin transformarea chimică în elemente sau în combinații care au de fapt acțiune catalitică.

***a*) Catalizatorii fără suport.** Catalizatorii fără suport se prepară prin precipitare directă și uscare, deobicei obținându-se un gel foarte poros. Se pot întrebuința și substanțe sub formă de pulbere fină, care se presează în granule cu dimensiunile dorite.

Purificarea catalizatorilor precipitați este totdeauna necesară, afară de cazul când precipitarea s'a făcut cu amoniac în soluție, deoarece sărurile de amoniu sunt volatile ; numai în cazul când temperatura de preparare este mică, precipitarea cu amoniac necesită o spălare bună.

Urmele de electroliți sunt greu de îndepărtat de pe precipitat, din cauza adsorbției ; pe de altă parte, numărul mare de spălări în absența electroliților de coagulare poate provoca pierderi mari de substanță prin peptizare.

Scanned with OKEN Scanner

Pierderile se evită printr'o alegere potrivită a mediului de filtrare sau printr'o uscare parțială a precipitatului înainte ca spălarea să fie completă (pectizare parțială).

Promotorul trebue să fie distribuit uniform în catalizator și, deaceea, prepararea catalizatorilor cu promotori se face prin : *a*) coprecipitare ; *b*) evaporarea soluției și încălzirea reziduului ; *c*) umezirea pulberii de catalizator cu soluția de promotor.

Metoda cea mai indicată este coprecipitarea, care prezintă următoarele avantaje : *a*) formarea de cristale mixte ; *b*) ocluziuni și deci formări de cristale imperfecte ; c) adsorbție (superficială) pe precipitat.

De fapt, numai metoda *b* poate fi considerată ca o coprecipitare exactă, deoarece al doilea component nu mai poate fi îndepărtat prin spălare.

Catalizatorii micști se obțin prin metodele de precipitare obișnuite. De multe ori se întrebuințează o soluție și un solid ; astfel, cromatul bazic de zinc se poate obține prin încălzirea cromatului de zinc și amoniu sau prin tratarea oxidului de zinc cu o soluție concentrată de trioxid de crom. Metodele de acest tip nu mai necesită spălarea.

O altă metodă de preparare a oxizilor metalici intim amestecați constă în descompunerea combinațiilor complexe ale metalelor (cromați, wolframați, molibdați, vanadați, manganați).

In multe cazuri se pot întrebuința și săruri ale eteropoliacizilor care conțin trei elemente ; astfel, la hidrogenarea fenolului se întrebuințează catalizatori obținuți prin descompunerea sărurilor de tipurile $R_n[X(Mo_2O_7)_6]$ și $R_n[M(MoO_4)_6]$, unde $R = K$, etc. ; X = P, Si, As, Sn ; M = Cr, Ni, Co, Cu.

Catalizatorii metalici se pot obține prin reducerea oxizilor sau prin descompunerea sărurilor în hidrogen, urmată de răcirea în azot. Catalizatorii de platină de mare activitate se obțin prin reducerea $H_2[PtCl_6]$ cu formaldehidă sau hidrazină.

Catalizatorii de fier, nichel, cobalt se prepară prin simpla încălzire a formiaților sau a oxalaților.

Catalizatorii de nichel și de cobalt, cu structura metalică, se obțin din aliaje cu aluminiu sau siliciu, prin tratare cu hidroxid de sodiu. Industrial, îndepărtarea aluminiului se face prin tratare succesivă cu hidroxid de sodiu, obținând mereu o suprafață proaspătă.

Catalizatorii metalici au o conductivitate termică mare și se întrebuințează în procese exoterme, ca sinteza hidrocarburilor din oxid de carbon. Catalizatori asemănători sunt preparați din aliaj Al 50%, Cu 45%, Zn 5%, atacat cu NaOH 30%.

b) **Catalizatorii cu suport.** Catalizatorii cu suport se obțin prin depunerea catalizatorului pe un material cu suprafață mare.

Depunerea se poate face superficial, prin :

a) precipitarea catalizatorului pe suport ;

b) depunerea electrolitică ;

c) acoperirea suportului cu o pastă de catalizator, prin amestecare.

Depunerea internă (uniformă) se face prin :

a) impregnarea suportului poros cu soluția de sare ;

b) precipitarea simultană a catalizatorului și a suportului.

Un suport ideal trebue să fie ieftin, cu compoziție uniformă, cu rezistență mecanică și termică, cu o mare porozitate, inert față de catalizator, reactanți și produse, și rezistent la metodele de reactivare a catalizatorului. Nu trebue să conțină otrăvuri.

Scanned with OKEN Scanner

In general se utilizează, ca suport, materiale ca :

α) *silicaţi simpli şi complecşi* : silicagel, silice naturală ca : pământ de infuzorii, Kieselgur, piatră ponce, asbest (crisotil, tremolit, actinolit, crocidolit) cu compoziţia variabilă între limitele :

SiO_2	40,36 — 58,80 %
Al_2O_3	0,21 — 5,72 %
FeO	0,66 — 37,00 %
MgO	2,30 — 43,86 %
CaO	0,5 — 10,65 %
H_2O	0,5 — 13,45 %

zeoliţi (naturali şi artificiali), silicaţi hidrataţi de aluminiu de compoziţie :

Al_2O_3	39,53 %
$2\,SiO_2$	46,52 %
$2\,H_2O$	13,95 %

bentonite de compoziţie :

SiO_2	60,64 %
Al_2O_3	23,26 %
Fe_2O_3	3,92 %
CaO	0,59 %
MgO	2,19 %
Na_2O	4,33 %

β) *aluminaţi* ; alumină Al_2O_3 (naturală sau artificială), bauxită :

Al_2O_3	55,65 %
SiO_2	2—5 %
Fe_2O_3	1—25 %
TiO_2	1—3 %
H_2O	10—30 % (combinat).

γ) *cărbune activ.*

c) **Activarea catalizatorului.** Activarea catalizatorului cuprinde transformări chimice ca : deshidratarea, reducerea, oxidarea.

DIMENSIONAREA REACTORILOR

Aparatele în care au loc reacţii chimice se numesc reactori. Din punctul de vedere al organizării procesului, se deosebesc : *reactori statici sau discontinui şi reactori dinamici sau continui.*

La rândul lor, reacţiile chimice pot fi împărţite, după numărul de faze, *reacţii în fază omogenă şi reacţii în fază eterogenă.*

Calculul reactorilor este diferit atât după modul de organizare a procesului (continuu—discontinuu), cât şi după natura reacţiei chimice (omogenă—eterogenă).

1. Dimensionarea reactorilor discontinui (statici)

a) **Reacţii în fază omogenă.** Din această categorie fac parte aparatele a căror capacitate de producţie este determinată de volumul şi de durata reacţiei.

Scanned with OKEN Scanner

In general, ca date de calcul servesc volumul materialelor de prelucrat în 24 de ore și durata procesului. Dacă se notează cu:

V — volumul materialelor de prelucrat în 24 de ore, în m³/24 ore;
V_a — volumul unui aparat, în m³;
V_l — volumul de lucru al unui aparat, în m³;
$\varphi = V_l/V_a$ — gradul de umplere;
τ — durata procesului, în ore;
α — numărul de șarje care pot fi încărcate în aparat în 24 de ore;
β — numărul de operații care pot fi efectuate în 24 de ore;
N — numărul de aparate de lucru;
N_m — numărul de aparate care trebue montate;
δ — rezerva de producție a aparaturii, în %,

se obțin următoarele relații:

$$\alpha = \frac{V}{V_l} = \frac{V}{V_a \varphi} \tag{164}$$

$$\beta = \frac{24}{\tau} \tag{165}$$

$$N = \frac{\alpha}{\beta} = \frac{\alpha\tau}{24} = \frac{V\tau}{V_a \varphi 24} \tag{166}$$

$$N_m = N\left(1 + \frac{\delta}{100}\right) \tag{167}$$

sau:

$$V_a = \frac{V\tau\left(1 + \frac{\delta}{100}\right)}{\varphi N 24}. \tag{168}$$

Gradul de umplere φ se alege, după modul în care decurge operația, între următoarele limite:

$0{,}7 < \varphi < 0{,}85$, pentru operații neînsoțite de spumare;
$0{,}4 < \varphi < 0{,}6$, pentru operații însoțite de spumare.

Rezerva de producție δ se ia, deobicei, între 10 și 15%.

Durata de reacție τ se compune, în general, din: durata de încărcare, durata de încălzire la temperatura de reacție (dacă este cazul), durata propriu zisă de reacție, perioada de răcire (dacă este cazul), durata de descărcare a șarjei și de pregătire a aparatului pentru o nouă șarjă.

Durata de încălzire până la temperatura de reacție și cea de răcire sunt funcție de mărimea și de modul de construcție a aparaturii. Trebue să se țină seamă de faptul că în ambele perioade se produce și o reacție chimică. Acest lucru este important, mai ales când se trece din laborator în pilot, cu care ocazie aparatele se schimbă atât în ce privește volumul, cât și în ce privește construcția. Adeseori, în aceste perioade se produc reacții secundare, care pot întrerupe activitatea instalației.

Din această cauză, pe baza datelor cinetice, este necesar, când este cazul, să se calculeze conversiile, pe etape, în funcție de timp, atât pentru produsul principal, cât și pentru produsele secundare.

Scanned with OKEN Scanner

In cazul reacțiilor însoțite de un schimb caloric important, durata unei șarje este determinată, în cea mai mare parte, de posibilitatea efectuării schimbului caloric.

b) **Reacții în fază eterogenă.** Sistemul cel mai des întâlnit este sistemul lichid-lichid (nemiscibile).

Dimensionarea aparaturii se face după aceleași principii ca și la reacțiile în fază omogenă, cu deosebirea că timpul de reacție este, în acest caz, și o funcție de suprafața de contact între cele două faze. Ecuațiile cineticei de reacție în fază eterogenă au fost expuse în cuprinsul secțiunii.

In ce privește agitarea, când dimensionarea se bazează pe datele unei instalații cu capacitate mai mică, trecerea la o instalație mai mare, dacă se păstrează similitudinea geometrică, se poate face cu ajutorul următoarelor ecuații:

Pentru aparate cu spargere eficace a valurilor:

$$Pg = cn^3d^5\rho \tag{169}$$

Pentru aparate fără spargerea valurilor:

$$Pg = cn^{2,85}\, d^{4,7}\, \rho^{2,85}\, \mu^{0,15}, \tag{170}$$

unde:

P este puterea absorbită, în kgf/m·s;
g — accelerația pământească, în m/s²;
c — o constantă;
n — turația, în rot/s;
d — diametrul agitatorului, în m;
ρ — densitatea, în kgf/m³;
μ — viscozitatea, în kgf/m·s.

In cazul similitudinii geometrice între cele două vase, se poate presupune că valoarea constantei c este aceeași. In aceste condiții, pentru primul caz se poate scrie:

$$\frac{P_1}{P_2} = \left(\frac{n_1}{n_2}\right)^3 \left(\frac{d_1}{d_2}\right)^5, \tag{171}$$

iar pentru al doilea caz:

$$\frac{P_1}{P_2} = \left(\frac{n_1}{n_2}\right)^{2,85} \left(\frac{d_1}{d_2}\right)^{4,7}. \tag{172}$$

Trebue să se țină seama că:

$$\frac{V_1}{V_2} = \left(\frac{d_1}{d_2}\right)^3, \tag{173}$$

V_1/V_2 fiind raportul volumelor, deci scara de producție.

Se consideră că agitarea rămâne aceeași, dacă puterea absorbită pe unitatea de volum este aceeași. Deci:

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{V_1}{V_2}. \tag{174}$$

Determinarea puterii absorbite trebue să fie cea reală, iar nu puterea motorului. Pentru aceasta, cu ajutorul unui wattmetru pe două faze, al unui voltmetru și al unui ampermetru se determină puterea agitatorului în aer și în lichid. Diferența, cu o aproximație suficientă, va fi puterea absorbită de vas.

Și în acest caz trebue să se țină seamă de factorii enumerați la sistemele omogene.

2. Dimensionarea reactorilor continui (dinamici)

a) **Reacții în fază omogenă.** Cel mai reprezentativ tip de reacții din această categorie îl constituc pirolizele necatalizate (de exemplu, cracarea termică) sau cele cu catalizator în fază omogenă (de exemplu, cracarea acidului acetic, catalizată de trietilfosfat, în fază de vapori).

Adeseori, calculul direct al reactorilor după ecuația cinetică nu poate fi folosit la dimensionarea aparaturii industriale. Procesele industriale sunt însoțite, în majoritatea cazurilor, de reacții secundare și de condiții de reacție neuniforme, mai ales în ce privește regimul temperaturii și al presiunii.

Ecuațiile cinetice integrate sunt valabile numai pentru regimul isoterm. Din această cauză trebue făcută încă o integrare, pentru regimul variabil de temperatură. Această ultimă integrare se poate face fie grafic, fie prin împărțirea reactorului în zone considerate isoterme și isobare.

Din punctul de vedere al condițiilor de operare, reactorii industriali se împart în reactori adiabatici și în reactori neadiabatici.

α) *Reactori adiabatici.* Aparatura industrială se compune, în acest caz, dintr'un preîncălzitor în care reactanții se aduc repede la temperatura de reacție și apoi se lasă să reacționeze în sectorul propriu zis, fără alt schimb de căldură.

Dacă curgerea în reactor este continuă, fără turbulență în direcția de curgere, conversia și temperatura vor varia continuu dealungul reactorului. Acest caz se întâlnește în special la reactoarele monotubulare cu diametru mic.

In cazul unei reacții simple în care ecuația diferențială conține ca variabilă numai conversia x_A, reactorul poate fi calculat direct, combinând ecuația vitezei de reacție cu ecuația care leagă temperatura de conversie:

$$t = f(x_A) \tag{175}$$

Ecuația se determină pe baza unui bilanț termic.

Ținând seama și de relațiile:

$$k = f_2(t); \tag{176}$$

$$K = f_3(t), \tag{177}$$

în care: k este constanta vitezei de reacție;
K — constanta de echilibru,

se poate calcula viteza de reacție r, pentru o serie de valori ale lui x_A.

Dacă se trece, într'un grafic $1/r$ în ordonată, iar x_A în abscisă, din relația:

$$\frac{dV_r}{W} = \frac{dx_A}{r} \tag{178}$$

în care: V_r este volumul reactorului;
W — debitul de alimentare,

rezultă că suprafața de sub curbă va fi tocmai V_r/W.

Dacă relația vitezei de reacție este mai complexă, sau dacă în reactor se produce o variație de presiune importantă, reactorul trebue divizat în porțiuni mici, în care relațiile de mai sus pot fi considerate valabile.

Dacă în reactorul propriu zis se produce o amestecare intensă în direcție longitudinală, astfel încât atât temperatura, cât și compoziția pot fi considerate constante pe toată lungimea reactorului, calculul se simplifică. Se calculează întâi temperatura finală, care corespunde conversiei alese, și apoi se calculează viteza de reacție pentru această temperatură.

In acest caz, volumul reactorului va fi:

$$V_r = \frac{W(x_{A^0} - x_A)}{r}, \tag{179}$$

x_{A^0} fiind conversia inițială la intrarea în reactor.

Scanned with OKEN Scanner

β) *Reactori neadiabatici.* Cele mai multe instalații industriale fac parte din tipul reactorilor neadiabatici. Ele se compun dintr'un preîncălzitor în care se poate admite o conversie oarecare și dintr'un reactor menținut mai mult sau mai puțin isoterm, cu ajutorul unui sistem de răcire sau de încălzire.

Dacă reacția este simplă, fără reacții secundare, volumul reactorului poate fi calculat din ecuațiile integrate. Din punctul de vedere al transferului caloric, dimensionarea se face pe baza ecuațiilor obișnuite ale transferului caloric.

Majoritatea reacțiilor industriale sunt însoțite, însă, de reacții secundare, fie simultane, fie succesive. In acest caz, singurul mod de calcul care să dea rezultate exacte este cel al împărțirii reactorului în zone mici și al însumării rezultatelor astfel obținute. Zonele trebue să fie atât de mici, încât se pot presupune, drept condiții de lucru, media aritmetică a condițiilor din cele două capete ale secțiunii.

Operația se începe, fie dela capătul de intrare, fie dela cel de ieșire al reactanților. In primul caz, se calculează atâtea secțiuni până când se obține rezultatul dorit; în al doilea caz, se începe calculul cu conversia dorită și se merge înapoi, până când se obțin condițiile dela intrarea în reactor.

In toate aceste cazuri, la calculul vitezei de reacție trebue să se țină seamă de variația presiunii.

La trecerea: laborator → pilot → industrial, este suficient să se verifice ecuația vitezei de reacție, atât a reacției principale, cât și a celor secundare.

La dimensionarea instalațiilor industriale trebue să se aibă în vedere că în aceste instalații nu se pot obține coeficienți de transfer caloric tot atât de mari ca în laborator; deci, timpul de contact în preîncălzitor va fi mult mai mare, și condițiile de lucru în reactor vor fi diferite.

b) **Reacții în fază eterogenă.** In această categorie, cea mai importantă reacție este cataliza eterogenă, atât în fază gazoasă, cât și în fază lichidă.

Dimensionarea reactorilor catalitici se face din punctul de vedere al conversiei (dimensionarea volumetrică) și al transferului caloric.

Dimensionarea volumetrică a unui reactor se face pe baza ecuațiilor vitezei de reacție. In aceste ecuații, activitățile sunt cele de pe suprafața particulei de catalizator. Deoarece se cunosc mai curând datele relative la activitatea în curentul de gaz, activitatea pe suprafața particulei se poate calcula din relația:

$$a_{Ai} = a_A + \Phi_A \Delta p_A \tag{180}$$

în care:

a_{Ai} este activitatea componentei A pe suprafața particulei;
a_A — activitatea componentei A în curentul de fluid;
Φ_A — coeficientul de fugacitate al componentului A la temperatura și presiunea din sistem;
$\Delta p_A = p_{Ai} - p_A$ — diferența presiunilor parțiale ale componentului A, pe suprafața particulei și în curentul de fluid.

Această relație este aproximativă, deoarece până în prezent nu există date suficiente pentru difuziunea în sisteme neideale.

Δp_A este dat de relația:

$$\Delta p_A = -\frac{r_A}{k_G a_m}, \tag{181}$$

în care:

r_A este viteza de reacție;
k_G — coeficientul de transfer de masă pe unitatea de masă de catalizator;
a_m — suprafața particulelor pe unitatea de masă.

In multe cazuri, se poate considera $a_A = a_{Ai}$ pentru primă aproximație, iar pentru a doua aproximație, $\Phi_A = 1$.

Dimensionarea propriu zisă, în cazul reacțiilor însoțite de reacții secundare, trebue făcută tot prin împărțirea reactorului în secțiuni mici și prin insumarea ecuațiilor în aceste secțiuni, după relația:

$$\Delta x_A = \frac{(r_A)_{med} \cdot \Delta w}{W}, \qquad (182)$$

în care:

Δx_A este conversia componentei A pe unitatea de masă a alimentării inițiale;
W — debitul de alimentare pe unitatea de timp;
Δw — masa de catalizator în secțiune;
$(r_A)_{med}$ — viteza de reacție a componentului A, la condițiile medii ale secțiunii.

Alegerea condițiilor dela ieșirea din secțiune poate fi ușurată, dacă după calculul primelor secțiuni se reprezintă $r = f(w/W)$ și se extrapolează curba, corectând-o după fiecare secțiune calculată.

In cazul reactorilor cu catalizatorul depus în straturi subțiri, se poate considera că acesta lucrează în condiții adiabatice și creșterea de temperatură în strat poate fi calculată din relația:

$$\frac{dT}{dz} = -\frac{r_A \rho_B \Delta H_A}{G c_p} \qquad (183)$$

în care:

z este lungimea stratului;
ρ_B — densitatea aparentă a catalizatorului;
ΔH_A — căldura de reacție pe mol de A;
c_p — căldura specifică a curentului de gaz pe unitate de masă;
G — viteza de masă (masă/suprafață × timp).

In aceste calcule se ține seamă și de creșterea presiunii prin frecarea în strat granular, cât și de creșterea temperaturii.

Dacă reacțiile sunt mai simple și nu apare o variație importantă a presiunii, masa de catalizator poate fi calculată prin integrarea grafică a curbei $1/r_A = f(x_A)$, deoarece, din relația:

$$\frac{dw}{W} = \frac{dx}{r}, \qquad (184)$$

rezultă că aria de sub curbă este tocmai w/W.

Trebue să se corecteze, însă, viteza de reacție r_A, pentru condițiile de pe suprafața particulelor.

In cazul reacțiilor concurente sau al celor la care curba constantei de echilibru, în funcție de temperatură, trece printr'un maxim, trebue calculată și temperatura optimă de reacție pentru fiecare grad de conversie. Curba temperaturii optime se obține grafic, reprezentând $r = f(t)$, pentru valori diferite ale lui x_A. In felul acesta se obține o serie de curbe care prezintă un maxim. Dacă se unesc aceste puncte de maxim va rezulta o curbă care reprezintă tocmai regimul optim al reactorului.

Problema cea mai grea în practică este însă tocmai menținerea unei temperaturi date sau a unui regim de temperaturi anumit.

Trebue să se țină seamă că viteza de reacție este o funcție exponențială de temperatură și că majoritatea reacțiilor trebue executate la o temperatură bine definită, pentru a menține reacțiile secundare la un nivel minim.

Scanned with OKEN Scanner

In practică, pentru controlul temperaturii în stratul de catalizatori, se folosesc, mai frecvent, următoarele șase metode:

1. Reactori cu straturi subțiri, lucrând în condiții adiabatice, cu controlul temperaturii prin schimbătoare de căldură așezate între straturi. Această soluție este foarte eficace, dar este dificilă din punct de vedere constructiv, în special la temperaturi înalte.

2. Temperatura se menține la nivelul dorit prin introducerea în sistem a unui purtător de căldură inert. Când este posibil, se utilizează aburul, deoarece acesta poate fi separat ușor prin condensare. In unele cazuri (hidrogenări) se utilizează un exces mare dintr'unul din reactanți, care lucrează ca purtător de căldură inert.

3. Se injectează reactanți reci în diferite puncte ale zonei de reacție.

4. Catalizatorul se așează într'un schimbător de căldură. Acesta este cazul cel mai des întâlnit, dar totodată și cel mai greu de calculat.

5. Transportorul de căldură este chiar catalizatorul. Acesta este cazul reactoarelor de tip termofor și cu pat fluidizat.

6. Reactorul funcționează ca regenerator de căldură. Acest sistem se utilizează mai ales la reacții endoterme, cracări. Cărbunele depus în perioada de reacție se arde în perioada de regenerare, iar căldura degajată servește la încălzirea catalizatorului până la temperatura de reacție. Sistemul este eficace, dar perioadele trebue să fie scurte și nu este aplicabil decât în cazuri particulare.

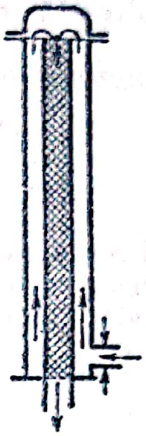


Fig. 37. Tub de cataliză răcit la exterior.

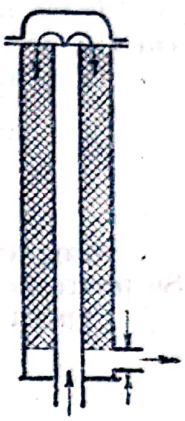


Fig. 38. Strat de catalizator așezat în exteriorul tuburilor de răcire.

Calculul termic al reactoarelor după sistemele 1, 2, 3 și 6 nu prezintă dificultăți și se efectuează în baza ecuațiilor obișnuite de transfer caloric în combinație cu bilanțul caloric. Reactoarele de tipul sistemelor dela punctul 5 au fost descrise în secțiunea „Fluidizare".

Se va discuta numai cazul dela punctul 4. In practică se utilizează, mai ales, următoarele moduri de așezare a catalizatorului:

a) Catalizator în tuburi cilindrice verticale, care sunt scăldate la exterior de agentul purtător de căldură (fig. 37).

b) Catalizatorul se așează la exteriorul tubului prin care circulă mediul de răcire. Pentru a îmbunătăți transferul caloric se sudează pe tuburi aripioare (fig. 38).

c) Catalizatorul se așează între plăcile unui schimbător de căldură cu plăci.

d) Catalizatorul se așează în spațiul inelar dintre două tuburi concentrice, fiecare fiind scăldat pe suprafața exterioară de agentul purtător de căldură.

In cazul suprafețelor paralele de schimb caloric, din bilanțul de căldură pentru un element diferențial se obține, pentru transferul caloric, următoarea relație:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial z}\right)_{\infty} = A\left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2}\right) + B \tag{185}$$

$$A = \frac{\lambda}{Gc_p} \tag{186}$$

$$B = -\frac{r_A \rho_B \Delta H_A}{Gc_p} \tag{187}$$

în care :

λ este conductivitatea calorică reală a sistemului particulă-fluid-perete ;

x — distanţa faţă de centrul patului.

Celelalte notaţii au semnificaţia obişnuită.

Integrarea directă este îngreunată de faptul că B variază cu temperatura, z şi x.

In cazul reactoarelor tubulare se obţine relaţia :

$$\left(\frac{\partial T}{\partial z}\right)_x = A\left[\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{1}{x}\frac{\partial T}{\partial x}\right] + B. \tag{188}$$

Integrarea directă pentru cazurile întâlnite în practică nu este posibilă. Se poate face, însă, prin metoda integrării în două trepte.

Pentru aceasta, ecuaţia (185) se scrie sub forma :

$$\Delta z t = \frac{A\Delta z}{(\Delta x)^2} + B\Delta z, \tag{189}$$

iar ecuaţia (188), sub forma :

$$\Delta z t = \frac{A\Delta z}{(\Delta x)^2}\left(\Delta^2 z t + \frac{\Delta x}{x}\Delta x t\right) + B\Delta z. \tag{190}$$

Chiar cu această metodă, determinarea regimului de temperatură este destul de dificilă.

Pentru o orientare rapidă sau pentru un calcul pe secţiuni al reactorului se pot utiliza şi următoarele relaţii simplificate :

Pentru plăci paralele :

$$x = 1{,}414\sqrt{\frac{\lambda}{q}\Delta t} \tag{191}$$

$$\Delta t = \frac{x^2}{2}\frac{q}{\lambda} \tag{192}$$

Pentru tuburi răcite la exterior :

$$x = 2\sqrt{\frac{\lambda}{q}\Delta t} \tag{193}$$

$$\Delta t = \frac{x^2}{4}\frac{q}{\lambda} \tag{194}$$

în care :

Δt este diferenţa de temperatură între centrul tubului şi perete ;

q — căldura din 1 m³ de spaţiu de cataliză.

La deducerea acestor relaţii s'a considerat că temperatura nu variază în direcţie longitudinală şi căldura de reacţie este degajată uniform în toată secţiunea radială.

Ambele presupuneri sunt valabile pentru zone înguste de catalizatori şi la diametre nu prea mari.

Scanned with OKEN Scanner

La trecerea dela scara pilot la scară industrială, trebue să se țină seama că o schimbare în diametrul tubului de reacție aduce o schimbare în profilul radial al temperaturilor, ceeace atrage după sine o schimbare importantă a condițiilor de reacție.

Analiza dimensională nu oferă o soluție pentru aceste cazuri și, deaceea, se recomandă mărirea capacităților de producție, prin lungirea tuburilor și prin mărirea numărului de tuburi.

In cazul măririi diametrului, reactorul trebue complect recalculat.

Din aceste puncte de vedere, reactorii cu catalizatorul așezat în straturi sunt cele mai ușor de calculat.

In fig. 39—41 sunt redate câteva tipuri reprezentative de reactori.

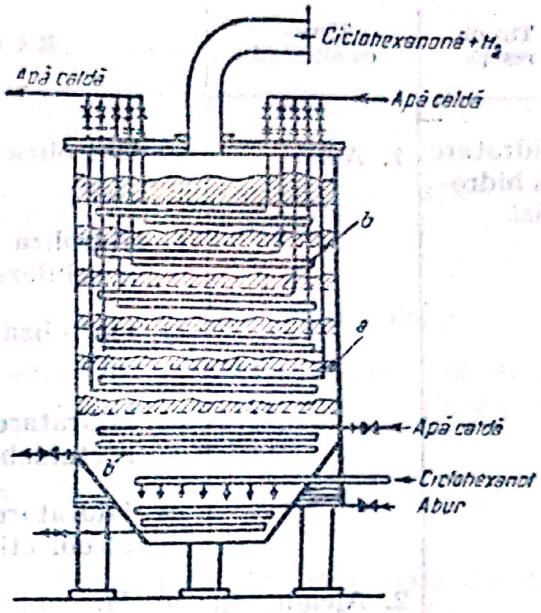


Fig. 39. Aparat de contact cu catalizatorul așezat în straturi pentru reacții endotermice (dehidrogenarea ciclohexanolului).

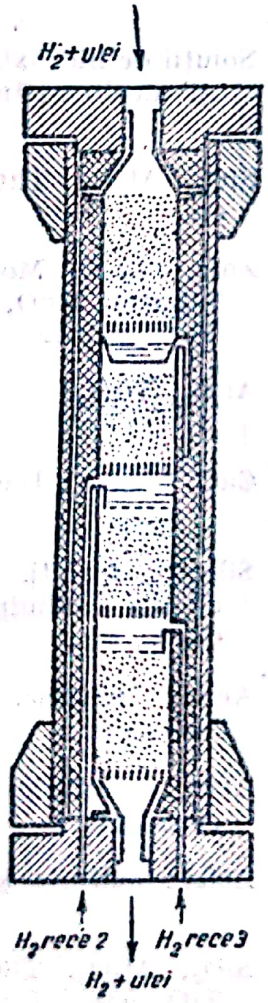


Fig. 40. Aparat de contact cu catalizatorul așezat în straturi, pentru reacții exotermice (hidrogenarea uleiului).

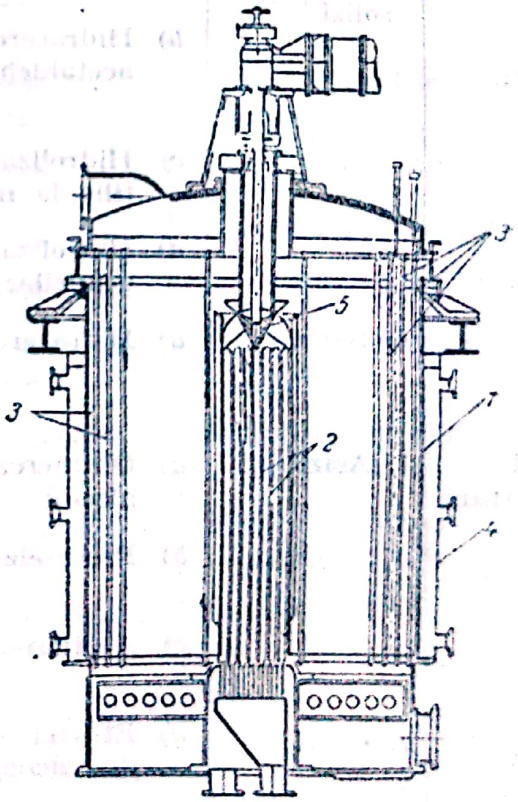


Fig. 41. Aparat de contact cu baie de săruri: 1 — corpul aparatului; 2 — țevi îndoite răcite în aer; 3 — țevi cu catalizator; 4 — manta; 5 — pompă cu elice.

Exemple de catalizatori utilizaţi în practica industrială

Tip de reacţie	Tip de catalizatori	Reacţii	Catalizatori utilizaţi
Hidratare şi hidroliză	1. Acizi	*a*) Hidroliza gliceridelor	Acizi: sulfuric şi sulfonic (reactiv Twitchell)
		b) Hidroliza amidonului şi a celulozei	Acizi: sulfuric, clorhidric, sulfuros
		c) Hidroliza esterilor	Acizi: sulfuric, sulfonic clorhidric, fosforic
		d) Hidratarea acetilenei la acetaldehidă	Compuşi de mercur în soluţii puternic acide
		e) Hidratarea etilenei la alcool etilic	Acizi: sulfuric şi fosforic
	2. Alcalii în soluţie apoasă	*a*) Hidroliza ca în 1-*a* şi 1-*c* de mai sus	Soluţii de hidroxizi alcalini şi alcalino-pământoşi
	3. Oxizi de hidratare, solizi	*a*) Hidratarea cu abur a etilenei la alcool	SiO_2, Al_2O_3, ThO_2, WO_3, etc.
		b) Hidratarea acetilenei la acetaldehidă	ZnO — Cr_2O_3, MoO_3, Fe_2O_3 hidratat, MgO, elemente din grupele I şi II
		c) Hidroliza eterului metilic la metonol	Al_2O_3, ThO_2
		d) Hidroliza alchil-halogenurilor la alcooli	CaO, MgO, BaO, Al_2O_3
	4. Săruri	*a*) Hidratarea etilenei	Silicaţi, fosfaţi, sulfaţi şi cloruri anhidre, $ZnCl_2$ $CaCl_2$, etc.
Dehidratrare	1. Acizi	*a*) Obţinerea de eteri din alcooli	Acizi: sulfuric, sulfonic, fosforic
		b) Procesele de esterificare	Acizi: sulfuric, sulfonic, clorhidric
		c) Acetilarea celulozei	Acizi: sulfuric şi sulfonic
	2. Oxizi	*a*) Etilenă şi alte olefine din alcooli	SiO_2, Al_2O_3, ThO_2, WO_3, TiO_2, etc.
		b) Dimetileter din metanol	Al_2O_3, ThO_2, etc.
		c) Procese de esterificare	SiO_2, Al_2O_3, ca în 2,*a*

Scanned with OKEN Scanner

Tip de reacție	Tip de catalizatori	Reacții	Catalizatori utilizați
		d) Amine din alcooli și amoniac	SiO_2, Al_2O_3, etc., ca în 2,*a*
		e) Sinteze de alcooli superiori din alcooli inferiori	Oxizi ai elementelor din grupele I și II
		f) HCN din formamidă	ThO_2, Al_2O_3, ZrO_2
	3. Săruri	*a*) Deshidratarea alcoolilor	Fosfați, sulfați, silicați de Al_2O_3, etc.; cloruri anhidre
		b) Amine din alcooli și amoniac	Ca în 3,*a*
		c) Obținerea anhidridelor	Fosfați cu cationi din grupele I, II și III. Săruri de acizi organici cu cationi din grupa I.
		d) Sinteze de alcooli superiori din alcooli inferiori	Alcoolați cu cationi din grupele I și II
Alcoolize	1. Acizi	*a*) Diverse procese de schimb de esteri	Acizi: clorhidric, sulfuric, sulfonic
	2. Oxizi	*a*) Schimb de esteri	Al_2O_3, SiO_2
	3. Săruri	*a*) Schimb de esteri	Alcoolați de aluminiu
Acilare	1. Acizi	*a*) Acetilarea celulozei	Acizi: sulfuric, sulfonic, etc.
Oxidare *A*. Cu aer sau cu oxigen	1. Metale	*a*) Acid sulfuric prin procedeul de contact	Platină pe un suport corespunzător
		b) Oxidarea amoniacului	Sită fină de platină, platină-rodiu
		c) Oxidarea metanolului la formaldehidă	Platină cu asbest; Cu, Ag, Cu-Ag, Ag-Pt, etc.
		d) Butanol la butiraldehidă	Cu
		e) Etilenă la etilenoxid	Ag
		f) Oxidarea kerosenului	Cu
	2. Oxizi	*a*) Procedeul camerelor cu plumb	Oxizi de azot

Tip de reacție	Tip de catalizatori	Reacții	Catalizatori utilizați
		b) Acid sulfuric de contact	V_2O_5, Fe_2O_3, CuO, Cr_2O_3, amestec de oxizi
		c) Oxidarea hidrogenului sulfurat (purificare de gaze)	Fe_2O_3 și oxizi de fier hidratați; MnO_2, carbon
		d) Combustie de suprafață	Oxizi refractari
		e) Oxidare de hidrocarburi ciclice (C_6H_6; C_7H_8; $C_{10}H_8$; $C_{14}H_{10}$)	$ZnO - Cr_2O_3$
		f) Oxidare de hidrocarburi parafinice	V_2O_5, MoO_3, etc.
		g) Oxidarea oxidului de carbon la temperatură joasă	$Co_2O_3 - Ag_2O$; $Fe_2O_3 - Cr_2O_3$; $Fe_2O_3 - Cr_2O_3 - Ce_2O_3$; CuO; $CuCr_2O_4$
		h) Oxidarea metanolului la formaldehidă	$Fe_2O_3 - MoO_3$; $V_2O_5 - MoO_3$
	3. Săruri	*a*) Acid sulfuric de contact	Vanadați și cromați
		b) Acid clorhidric la clor (Deacon)	Cloruri metalice
		c) Oxidare de aldehide	Săruri de Mn, Fe, Ni ale acizilor respectivi
		d) Oxidarea hidrocarburilor parafinice	Stearați, rezinați, linoleați, oleați, borați și fosfați de Mn, Fe, Cu, Ni, Co
		e) Sicativarea uleiurilor	Săpunuri de Pb, Co, Mn, Ce, etc.
B. Cu abur	1. Metale	*a*) CH_4 (sau alte hidrocarburi) $+ H_2O \rightarrow CO$ (sau CO_2) $+ H_2$	Ni, Co, Fe cu sau fără promotori
		b) $P_4 + 10\,H_2O \rightarrow 2\,P_2O_5 + 10\,H_2$	Cu sau alte metale
	2. Oxizi	*a*) $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$	Fe_2O_3; Cr_2O_3; Co_2O_3 (Fe_2O_3) $- Al_2O_3 - KOH$; amestec de oxizi din cromați

Tip de reacție	Tip de catalizator	Reacții	Catalizatori utilizați
		b) $P_4 + 10H_2O \rightarrow 2P_2O_5 + 10H_2$	Fe_2O_3, bauxite, etc.
		c) $C_2H_2 + H_2O \rightarrow CH_3CHO$ $C_2H_2 + H_2O \rightarrow CH_3 - CO - CH_3$	Fe_2O_2, $ZnO - Cr_2O_2$, MoO_2
		d) $CS_2 + 2H_2O - CO_2 + 2H_2S$	Fe_2O_2, Cr_2O_3 și amestecuri de oxizi cu promotori
		e) Etanol la acetonă	ZnO, MnO, Al_2O_3, Cr_2O_3, etc.
Hidrogenare	1. Metale	*a)* Hidrogenarea uleiurilor	Ni cu promotori
		b) $CO\ (CO_2) + H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$	Ni și Ni cu promotori; Co și Fe mai puțin avantajoși
		c) $CO + H_2 \rightarrow CH_3OH$	Cu, Ag, Pt (de evitat: Ni, Co, Fe)
		d) $CO + H_2 \rightarrow$ hidrocarburi superioare	Co, Fe — Cu; Fe — Co,Ce — — Cr—, Ru, cu elemente din grupa I
		e) Reducerea nitrobenzenului	Ag, Cu, Pt, Pd, Au, Cd, Sn, Pb, Ni (produc mai departe reducerea nucleului benzenic), Fe, Co
		f) Hidrogenarea naftalinei la tetralină și decalină și a altor nuclee ciclice în general	Ni, Ni—Cu, Fe, Pk, Pd.
		g) Aldehide $+ H_2 \rightarrow$ alcooli	Cu, Ni, pe suporți și cu promotori
		h) Esteri $+ H_2 \rightarrow$ alcooli	Cu
		i) $CS_2 + 2H_2 \rightarrow C + 2H_2S$ și compuși organici cu sulf	Ni, Fe, Co
		j) Nitrili la amine	Cu, Ni, Co
	2. Oxizi	*a)* Sinteza metanolului $CO\ (sau\ CO_2) + H_2 \rightarrow CH_3OH$	ZnO, MnO și alți oxizi greu de redus, de slabă activitate; $ZnO—Cr_2O_3$, $MnO— — Cr_2O_3$; $CuO—Cr_2O_3$ și amestecuri ternare de oxizi

Tip de reacție	Tip de catalizator	Reacții	Catalizatori utilizați
		b) Sinteze de alcooli superiori $CO + H_2 \rightarrow \rightarrow C_n H2_n + 1OH$	Oxizii enumerați la 2, *a* cu elemente din grupa I
		c) $CO + H_2 \rightarrow$ amestecuri de hidrocarburi olefinice	Cr_2O_3, CuO, MnO
		d) Hidrogenarea cărbunelui	MoO_3, Cr_2O_3, Fe_2O_3, CoO, SnO, WO_3 și amestecuri din acești oxizi
		e) Hidrogenarea compușilor organici cu sulf	MoO_3, CoO, Cr_2O_3, ZnO—Cr_2O_3 și amestecuri
		f) Aldehide (cetone) $+ H_2 \rightarrow \rightarrow$ alcooli	ZnO, MnO, CuO, MgO și alți oxizi amestecați în general cu Cr_2O_3
		g) Esteri la alcooli	CuO—Cr_2O_3, ZnO—Cr_2O_3
	3. Sulfuri	*a*) Hidrogenarea compușilor organici cu sulf	Compuși cu sulf, în special de Mo, Co, W, Fe în amestec cu Cr_2O_3
	4. Carburi	*a*) Hidrogenarea cărbunelui	Carburi de Fe, Co, Ni
		b) $CO + 3\,H_2 \rightarrow CH_4 + + H_2O$	Carbură de Ni
Dehidrogenare	1. Metale	*a*) Cracarea hidrocarburilor la carbon și hidrogen sau la hidrocarburi inferioare	Fe, Co, Ni, Cu, Cr și în amestec
		b) Dehidrogenarea alcoolilor la aldehide și cetone	Cu, Ag, Ni (prea activ)
	2. Oxizi	*a*) Dehidrogenarea alcoolilor la aldehide și cetone	Oxizii indicați la hidrogenare 2, *a*
		b) Cracarea hidrocarburilor	Fe_2O_3, MoO_3, WO_3, Cr_2O_3, CoO, SiO_2—Al_2O_3, cu adausuri de alți oxizi
		c) Dehidrogenarea hidrocarburilor	Cr_2O_3, Cr_2O_3 — Al_2O_3, Mo_2O_3, Mo_2O_3—Al_2O_3, V_2O_3, V_2O_3—Al_2O_3
	3. Sulfuri	*a*) Cracarea hidrocarburilor	Sulfuri de Mo, Co, etc., și cu Cr_2O_3

Scanned with OKEN Scanner

Tip de reacție	Tip de catalizator	Reacți	Catalizatori utilizați
		b) Dehidrogenarea alcoolilor	ZnS
	4. Fosfuri	*a*) Dehidrogenarea alcoolilor	Zn_3P_2
Condensare	1. Halogenuri	*a*) Polimerizarea hidrocarburilor olefinice (de exemplu C_2H_4, stiren, etc. și compuși olefinici)	BF_3, $AlCl_3$, $SnCl_4$, $SbCl_3$, Cu_2Cl_2, $HgCl_2$
		b) Anhidridă ftalică + + benzen → antrachinonă	$AlCl_3$
		c) Alcooli + CO → acizi	BF_3
		d) Hidrocarburi aromatice + halogenuri organice — sinteze variate de hidrocarburi aromatice (Friedel-Crafts)	$AlCl_3$
	2. Peroxizi	*a*) Polimerizarea compușilor nesaturați	Peroxid de benzoil și compuși similari
	3. Metale	*a*) Polimerizare de hidrocarburi (de exemplu C_2H_2 → cupren și polimeri)	Cu, Fe, Ni, Na
	4. Oxizi	*a*) Acizi organici la cetone	CaO, ThO_2, MnO_2
Halogenare	1. Elemente nemetalice	*a*) $H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl$	Cărbune
		b) $SO_2 + Cl_2 \rightarrow SO_2Cl_2$	Cărbune
		c) $CO + Cl_2 \rightarrow COCl_2$	Cărbune
		d) $CH_3COOH + Cl_2 \rightarrow CH_2ClCOOH + HCl$	P.J.S.
	2. Halogenuri	*a*) $C_nH_{2n} + HCl = C_nH_{2n+1} + {}^1/_2Cl_2$	$BiCl_3$, $FeCl_3$, $AlCl_3$, Cu_2Cl_2 $ZnCl_2$, $CoCl_2$
		b) $C_2H_2 + 2Cl_2 = C_2H_2Cl_4$	$SbCl_5$
		c) Clorurarea hidrocarburilor ciclice	$FeCl_3$, $AlCl_3$
Fixarea azotului	1. Metale	*a*) $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$	$Fe-(Al_2O_3-K_2O)$; $Fe-Mo$

Tip de reacție	Tip de catalizator	Reactii	Catalizatori utilizați
		b) Obținere de cianură din C, N_2 și Na_2CO_3	Fe
	2. Oxizi și săruri	*a*) Obținerea cianamidei	KOH, K_2CO_3, $CaCl_2$, $CaCN_2$ NaCl
		b) $CO + NH_3 \rightarrow \rightarrow HCONH_2 \rightarrow \rightarrow HCN + H_2O$	Oxizi de Ce, Ti, Al, Th, Zr, Ca ; elemente din grupa I și amestecuri

XXXIII. APARATE DE MĂSURĂ ȘI CONTROL

GENERALITĂȚI

Operatorii din industria chimică pot executa conducerea și controlul proceselor tehnologice numai dacă au o idee clară despre desfășurarea procesului și dacă există posibilitatea de a semnaliza devierile procesului dela regimul stabilit.

Uzinele chimice moderne sunt caracterizate prin capacități mari de producție, iar tehnica modernă trebue să asigure o producție de bună calitate prin procese chimice care se desfășoară cu mare viteză și care sunt foarte sensibile la devieri față de condițiile optime. Astfel, atenția din ce în ce mai mare care se dă organizării și dotării cu aparate de măsură și control este justificată.

Controlul trebue făcut continuu și la un înalt nivel de precizie. Cu ajutorul aparatelor de măsură și control, operatorul din industria chimică trebue să cunoască, în orice moment, imediat și fără eroare, toate mărimile caracteristice cu ajutorul cărora poate obține o imagine complectă a procesului tehnologic.

Numai cu o astfel de aparatură de măsură și control pot fi asigurate productivitatea maximă, evitarea avariilor și reducerea cheltuelilor de regie.

Laboratorul controlului tehnic este menținut pentru executarea analizelor de verificare.

Aparatele de măsură și control folosite în industria chimică trebue să îndeplinească următoarele condiții :

— să fie simple și durabile în exploatare ;

— să asigure măsurarea parametrului, continuu sau la mici intervale de timp ;

— să fie pe cât posibil automate, adică să nu aibe nevoie de operatori pentru manipulațiile impuse de măsurare ;

— să permită înregistrarea continuă și automată a indicațiilor, când aceasta este necesară ;

— să permită, la nevoie, transmiterea la distanță a indicațiilor ;

— să măsoare parametrul cu precizia cerută de nevoile procesului tehnologic și să mențină timp îndelungat gradul de precizie.

Scanned with OKEN Scanner

Aparatele de măsură și control pot fi clasificate în modul următor:

A) *Din punctul de vedere al rolului pe care îl au în sistemul de control*:

1) aparate de măsură;
2) aparate de reglare.

Aparatele de măsură pot fi clasificate în aparate *indicatoare, înregistratoare* și *contoare*.

Aparatele de reglare pot servi la menținerea, la o valoare dată, a unui parametru măsurat, sau la refacerea echilibrului.

B) *Din punctul de vedere al parametrului pe care îl controlează*, aparatele de măsură și reglare se împart în:

1) aparate de măsură și control, pentru determinarea presiunilor;
2) aparate de măsură și control al nivelurilor;
3) aparate de măsură și control al debitelor de lichide, de gaze sau de solide;
4) aparate pentru controlul și reglarea temperaturilor;
5) aparate pentru analiza gazelor;
6) aparate speciale pentru determinarea acidității, a concentrației soluțiilor, pentru măsurarea densităților, etc.;
7) aparate dozatoare care mențin într'un anumit raport cantitățile de material care trec printr'o instalație.

C) *Din punctul de vedere al montajului*, aparatele de măsură și control se împart în următoarele categorii:

1) aparate de măsură și control, staționare;
2) aparate de măsură și control, mobile;
3) aparate de măsură și control, de referință.

* * *

Toate aceste aparate de măsură și control sunt alese și sunt montate într'o schemă tehnologică în vederea asigurării regimului tehnologic prescris, a garantării siguranței muncii lângă aparate, a determinării randamentelor, a verificării aparatelor noi sau reparate.

Cu ajutorul aparatelor de măsură și control se înregistrează toate datele necesare determinării indicilor tehnico-economici și elementelor prețului de cost.

La proiectarea unei instalații se alege, pe baza observațiilor sau a datelor tehnologice, numărul minim de parametri ai stării și ai substanței, care, odată determinați, permit conducerea sigură a procesului respectiv.

Controlul trebue să fie simplu și ușor. Se precizează că observarea și compararea prea multor parametri pot produce confuzii și măresc inutil cheltuelile de investiții și de exploatare.

Fiecare aparat de măsură și control se compune din trei părți principale, și anume: *receptorul, transmițătorul* și *indicatorul*.

Receptorul este în contact cu mediul care trebue controlat și transformă mărimea parametrului măsurat într'o altă mărime sau într'un impuls capabil de a deplasa indicatorul pe o scară.

Transmițătorul mărește deplasarea liniară sau unghiulară a piesei receptorului sau intensifică impulsul electric.

Indicatorul înregistrează, pe scara gradată, mărimea parametrului măsurat.

La un aparat de măsură și control, partea caracteristică este receptorul și nu transmițătorul sau indicatorul; deaceea se întâlnesc adeseori aceleași dispozitive de transmitere și indicare pentru diferiți parametri.

Alegerea aparatului de măsură și control se face în funcție de parametrul care urmează să fie determinat, de condițiile de exploatare, de proprietățile mediului controlat și de cerințele procesului tehnologic.

Se va ține seamă de posibilitățile instalării corecte, ale punerii la punct și ale îngrijirii aparatului.

Scanned with OKEN Scanner

Aparatele de măsură și control care măsoară continuu un parametru ce caracterizează starea, substanța, cantitatea și nivelul, se grupează în sisteme de control și de comandă.

Se deosebesc trei sisteme de control și de comandă:

a) sistemul de control vizual, local, cu comandă manuală;

b) sistemul centralizat de control, cu comandă manuală a procesului prin aparate indicatoare la distanță;

c) sistemul complect automat de control și de comandă.

Sistemul de control vizual, local, cu comandă manuală, este caracterizat prin montarea aparatelor indicatoare de control și măsură la locul de măsurare și prin existența unui personal pentru observarea indicațiilor și reglarea procesului. Sistemul este simplu și ieftin, dar nu dă o imagine continuă și complectă a procesului tehnologic, cu ajutorul căreia să se poată face o analiză de ansamblu a procesului. Regularitatea și exactitatea înregistrărilor depind de observator, iar înregistrările se pot face numai periodic. La instalațiile mari, deplasarea observatorului la diferite aparate necesită consum de energie și de timp. In concluzie, sistemul este adecvat instalațiilor chimice mici cu regim stabil și cu un număr restrâns de puncte de control. Sistemul poate fi îmbunătățit prin montarea aparatelor înregistratoare în locul aparatelor indicatoare.

Sistemul centralizat de control, cu comandă manuală a procesului este caracterizat prin montarea unor aparate de măsură primare la locurile de control, a unor aparate secundare cu dispozitive de indicare și înregistrare concentrate pe un tablou central. Așezarea aparatelor indicatoare și înregistratoare pe tablou se face astfel, încât să permită o citire comodă și o apreciere a desfășurării procesului. Operatorul dela tabloul central controlează și corectează acțiunile operatorilor care deservesc diferitele aparate. Sistemul este adecvat producțiilor chimice de mare tonaj, dar nu asigură o funcționare complect ritmit a instalațiilor, deoarece punctele de reglare și de comandă sunt la dispoziția mai multor operatori dispersați. Sistemul poate fi îmbunătățit prin concentrarea organelor de comandă pe un tablou central. Astfel, controlul și comanda sunt concentrate în mâna unui singur tehnician calificat, care conduce întreaga instalație. Se obține, atât o reducere la minimum a personalului, cât și o funcționare precisă.

Sistemul complect automat de control și de comandă este cel mai perfecționat, deoarece înlătură influența aptitudinilor individuale ale personalului de deservire. Sistemul este compus din aparate de măsură primare, amplasate la locurile de control, și din aparate secundare, cu dispozitive de indicare și înregistrare concentrate pe un tablou central care constitue o parte din postul central de conducere. Impulsurile de comandă, obținute cu ajutorul unor aparate de reglare existente la postul central de conducere, sunt transmise spre punctele de reglare. Regimul tehnologic este precizat în prealabil și este înscris în aparatele de reglare, după program. Instalația este înzestrată cu sisteme de blocare reciprocă a diferitelor aparate automate, astfel încât se exclud atât greșelile, cât și toate combinațiile periculoase de comenzi. Acest sistem este adecvat tehnologiilor în care se lucrează la presiuni înalte sau cu substanțe explozive ori toxice, unde greșelile sau neatenția au consecințe grave. Sistemul poate fi folosit numai în procese continue de producție; în cazul când procesul este periodic, se montează instalații semiautomate, care reglează anumite cicluri de funcționare ale instalațiilor, rămânând ca reglarea în intervale să se facă manual.

Se vor descrie mai jos aparatele de măsură și control utilizate în industria chimică, în ipoteza asamblării lor în sistemele conducerii semiautomate sau automate.

Scanned with OKEN Scanner

Procesele chimice pot fi reglate automat, deoarece funcţionarea normală a agregatului în care are loc procesul poate fi reglată prin menţinerea la o valoare prescrisă a uneia sau a mai multor mărimi fizice.

Un regulator automat se compune, în general, din : a) mai multe *elemente sensibile*, care acţionează la schimbarea parametrului reglat sau a mărimilor variabile ce caracterizează procesul ; b) *organul de comandă*, care modifică afluxul mediului reglant spre obiect ; c) *legătura de execuţie*, care transmite organului reglant impulsurile primite dela elementul sensibil.

APARATE PENTRU MĂSURAREA PRESIUNII

Aparatele pentru măsurarea presiunii se clasifică, după principiul de funcţionare, în :

— manometre bazate pe principiul echilibrului dintre presiunea necunoscută şi forţa cunoscută ;
— manometre electrice ;
— manometre bazate pe deformarea corpurilor elastice.

MANOMETRE BAZATE PE PRINCIPIUL ECHILIBRULUI DINTRE PRESIUNEA NECUNOSCUTĂ ŞI FORŢA CUNOSCUTĂ

Din această clasă fac parte *manometrele cu lichid*.

1. Manometre cu lichid

Manometrele cu lichid, în formă de U (fig. 1), sunt tuburi manometrice cu două braţe, formate dintr'un tub de sticlă *1*, îndoit în formă de U şi fixat pe un suport *2*, astfel încât între ramurile verticale ale tubului să poată fi prinsă scala. Tubul este umplut până la jumătate cu mercur, apă sau petrol lampant, şi este aşezat în poziţie verticală.

Un capăt *3* al tubului este pus în legătură cu spaţiul în care urmează să se măsoare presiunea. In celălalt capăt acţionează presiunea atmosferică. Se poate măsura o diferenţă de presiune în plus sau în minus faţă de presiunea atmosferică.

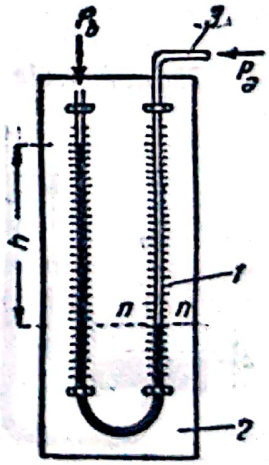


Fig. 1. Manometru în formă de U.

Dacă se notează cu :

p_a — presiunea absolută din spaţiul considerat, în kgf/m² ;
p_b — presiunea atmosferică, în kgf/m² ;
γ — greutatea specifică a lichidului, în kgf/m³ ;
h — diferenţa de nivel a lichidului, în m,

atunci :

$$p_a - p_b = h\gamma.$$

Dar $p_a - p_b = p$, presiunea efectivă în spaţiul studiat ; prin urmare

$$p = h\gamma.$$

Presiunea de măsurat este, deci, direct proporţională cu înălţimea coloanei de lichid şi cu greutatea specifică a acestuia, fără a depinde de diametrul tubului. Tubul, însă, trebue să aibă o secţiune egală pe toată lungimea lui, pentru evitarea corecţiilor. La determinarea înălţimii coloanei de lichid se poate greşi, prin citire cu ochiul liber, cu circa 1 mm, iar la citirea în oglindă, cu

circa 0,5 mm. Eroarea de măsurare poate proveni și dela măsurarea greutății specifice a lichidului, care este dată de tabele (cu patru zecimale).

Precizia măsurării la manometrele în formă de U este direct proporțională cu mărimea presiunii pe care o măsoară; deaceea, la presiunile mai joase decât 150 mm col. apă se folosesc tipuri speciale de manometre. La măsurările de precizie se fac corecții pentru temperatură. In fig. 2 este reprezentat un manometru în formă de U, cu două lichide, *1* și *2*, de greutăți specifice γ_1 și γ_2, puțin diferite. Din cauza presiunii p, se stabilește diferența de nivel h.

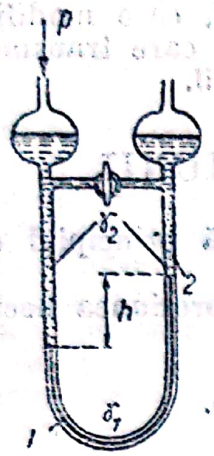


Fig. 2. Manometru în formă de U, cu două lichide de greutăți specifice diferite.

Manometrul cu rezervor (fig. 3) rezultă din înlocuirea unuia dintre brațele manometrului în formă de U cu un vas de diametru mare, legat cu spațiul în care se măsoară presiunea. Punctul zero al scalei se aduce să coincidă cu nivelul inițial al lichidului; măsurarea presiunii se face prin citirea poziției meniscului lichidului. Aparatul prezintă avantajul că citirea se face pe un singur braț, dar necesită corecții pentru schimbarea nivelului lichidului în rezervor.

La presiuni joase se folosesc *manometre cu tub înclinat* (fig. 4). Scala este gradată în mm col. lichid și este mobilă, pentru ca diviziunea zero a salei să poată fi adusă în dreptul meniscului.

Aparatele se umplu cu alcool colorat. Unghiurile corespund următoarelor valori ale sinusului: 0,125; 0,250; 0,500, și presiunilor de 20—80 mm col. apă.

La acest aparat, înălțimea h se calculează cu formula:

$$h = n \sin \alpha,$$

în care n este numărul de milimetri de lichid pe scară, deasupra poziției zero.

Presiunea în spațiul măsurat va fi:

$$p = n\gamma \sin \alpha.$$

Manometrele diferențiale se utilizează, deobicei, la măsurarea debitului prin metoda strangulării curentului de lichid sau de gaze.

Manometrele cu lichid, în formă de U, cu rezervor sau cu tub înclinat, pot fi folosite și ca manometre diferențiale care pot măsura diferența de presiune între două puncte.

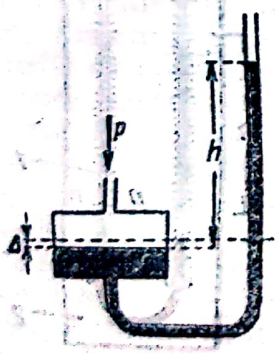


Fig. 3. Manometru cu rezervor.

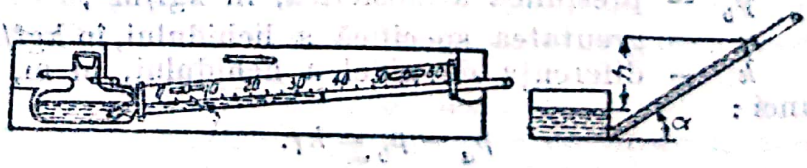


Fig. 4. Manometru cu tub înclinat.

La diferențe mari de presiune, aceste manometre nu mai pot fi utilizate; în acest caz se folosesc manometre diferențiale de construcție specială.

Manometrele diferențiale în formă de U (fig. 5) au, între tuburi, o scală deplasabilă pe verticală, pentru a se aduce diviziunea zero în dreptul meniscului. Presiunea de lucru se determină cu ajutorul unui manometru cu arc.

aflat la un capăt al aparatului, iar diferența de presiune se calculează pe scală, ca suma a două înregistrări făcute la tubul din dreapta și din stânga. Se pot utiliza manometre diferențiale în formă de U pentru o diferență maximă de presiune de circa 1,4 kgf/cm² și pentru o presiune de lucru de 60 kgf/cm².

Se notează cu :

p_2 — presiunea din dreapta, în kgf/m² ;
p_1 — presiunea din stânga, $p_2 > p_1$, în kgf/m² ;
γ — greutatea specifică a mercurului, în kgf/m³ ;
γ_1 — greutatea specifică a lichidului a cărui presiune se măsoară, în kgf/m³.

Considerând echilibrul de presiuni în secțiunea *cd*, se poate scrie

$$p_2 + h\gamma_1 = p_1 + h\gamma$$

sau

$$p_2 - p_1 = h(\gamma - \gamma_1).$$

Gradul de precizie al manometrelor diferențiale în formă de U este de 1 mm col. Hg.

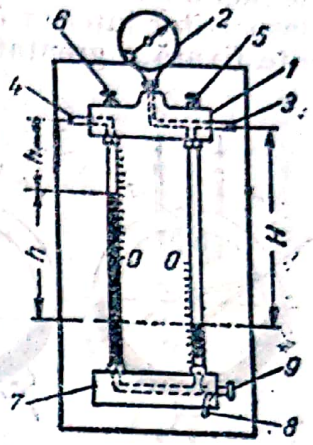


Fig. 5. Schema unui manometru diferențial în formă de U : *1* — bloc superior ; *2* — manometru cu arc ; *3* și *4* — racorduri ; *5* și *6* — ventile de închidere ; *7* — bloc inferior ; *8* — racord pentru introducerea apei și a mercurului în aparat ; *9* — con de închidere.

2. Manometre cu clopot

Manometrul cu clopot (fig. 6) se compune dintr'un clopot *2*, suspendat de un braț al pârghiei *5* și echilibrat de o contragreutate *6*, aflată pe celălalt braț al pârghiei. Pârghia se sprijină pe reazemul *O*. Clopotul este introdus în vasul *1*, umplut parțial cu lichid. Prin tubul *3* se face legătura cu spațiul a cărui presiune se determină. Prin brațul *8* și acul *7* se citește presiunea pe scala *4*.

Se poate echilibra clopotul variind greutatea acestuia, conform legii lui Arhimede. Valoarea deplasării clopotului, în cazul unei variații a presiunii, nu depinde de greutatea acestuia, ci numai de dimensiunile sale. Manometrele cu clopot măsoară presiuni joase și anume, dacă sunt umplute cu apă, până la 75 mm col. apă, iar dacă sunt umplute cu mercur, până la 400 mm col. Hg.

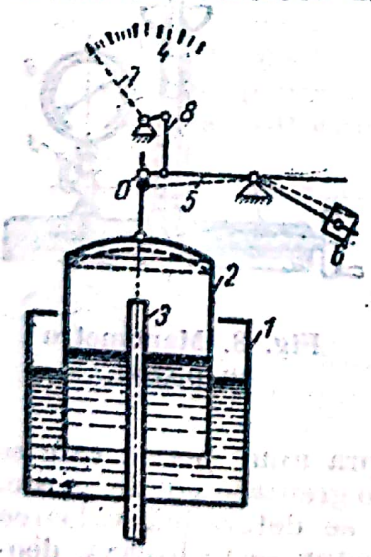


Fig. 6. Schema de construcție a manometrului în formă de clopot.

Manometrele cu clopot pot fi înzestrate cu dispozitive înregistratoare sau de telecomandă. Se poate utiliza manometrul cu clopot și la măsurarea vidului. Sensibilitatea aparatului este de 0,2 mm col. apă, iar gradul de precizie este de ± 2% din valoarea maximă a scării.

In Uniunea Sovietică s'a construit, pe baza studiilor lui Z. Z. Levinson, manometrul cu clopot tip Gorn, pentru măsurarea vidului și a presiunilor pozitive foarte joase.

Manometrele cu două clopote pot fi utilizate ca manometre diferențiale.

3. Balanțe inelare cu lichid

Balanțele inelare cu lichid sunt forme perfecționate ale manometrelor cu lichid, deoarece aceste aparate măsoară presiunea

prin echilibrarea ei cu coloane de lichid. Balanțele inelare se deosebesc de manometrele în formă de U, deoarece înălțimea coloanei de lichid se determină din mărimea unghiului de rotație al părții mobile a aparatului.

Balanțele inelare (fig. 7) sunt alcătuite dintr'un tub metalic, în formă de inel închis *1*, care se sprijină, la centru, cu ajutorul unui cuțit *2*. Un perete despărțitor interior *3* separă partea superioară a inelului. La partea inferioară este fixată o greutate *4*; spațiul interior este umplut parțial cu mercur, apă, sau alcool.

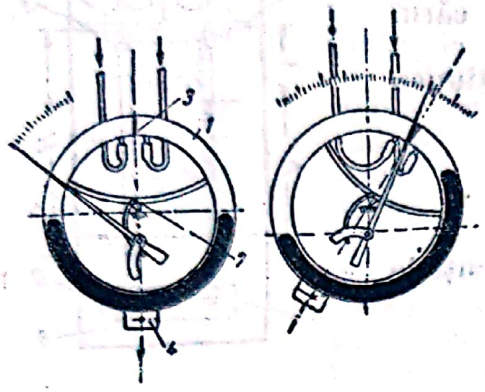


Fig. 7. Balanța cu inel lichid.

Legând spațiul inelar cu rezervorul în care trebue măsurată presiunea, echilibrul întregului sistem se schimbă și inelul se rotește în jurul punctului de sprijin, până când momentul contragreutății echilibrează momentul coloanei de lichid și sistemul reintră în echilibru.

Pentru o rază a inelului, o secțiune transversală, o greutate a sistemului în mișcare și o distanță între centrul de greutate al sistemului și punctul de sprijin, sinusul unghiului de rotație α al sistemului este proporțional cu presiunea de măsurat.

Pe scala gradată se poate stabili direct valoarea presiunii, dar diviziunile nu vor fi uniforme. Din motive constructive, unghiul maxim de rotație este de 60° și, deaceea, este preferabil ca acul indicator să fie legat de sistemul mobil printr'un angrenaj care mărește și corectează împărțirea scării.

Balanțele cu lichid se construesc pentru presiuni până la 150 mm col. apă, dacă sunt umplute cu apă, și până la 2 500 mm col. Hg, dacă sunt umplute cu mercur.

Precizia măsurării este de $\pm$ 2% din valoarea maximă a scalei.

Balanțele inelare pot măsura și depresiuni; afară de aceasta, ele prezintă avantajul că dau valorile absolute ale presiunii, adică independente de presiunea barometrică.

Când vidul suferă modificări brusce, se leagă ramurile manometrului printr'un tub cu secțiune mică, care are o acțiune de amortizare. Vacuummetrele funcționează începând dela un vid de 80%, diviziunile scalei fiind de 1%, iar gradul de precizie al aparatului, în medie, de $\pm$ 0,5%.

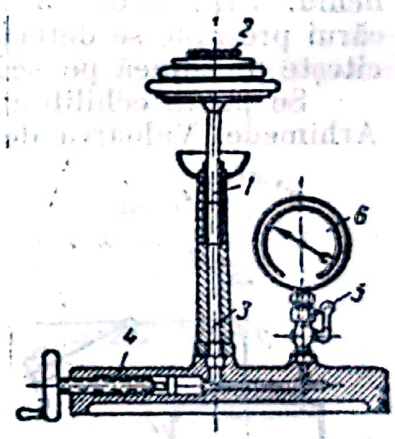


Fig. 8. Manometru cu piston.

4. Manometre cu piston

Manometrele cu piston se bazează pe echilibrarea forței produse de presiunea ce trebue măsurată asupra unui piston care se mișcă într'un cilindru, printr'o forță exterioară dată de o greutate sau de un arc.

După mărimea greutății sau deformarea arcului se determină valoarea presiunii. Fiind sensibile și precise, manometrele cu piston se utilizează, deobicei, ca aparate de comandă în instalațiile de comandă și de reglare automată.

Manometrele cu piston servesc la verificarea și la gradarea manometrelor cu arc.

In fig. 8 este reprezentată schema unui manometru cu piston. Pistonul *1*, care suportă greutatea *2*, este ținut în echilibru de presiunea din cilindrul *3*.

Scanned with OKEN Scanner

Pentru reglare se foloseşte pistonul filetat *4*. La racordul *5* se leagă manometrul *6*, care este verificat sau gradat.

Manometrul cu piston VTI (fig. 9) se compune dintr'un cilindru umplut, la partea inferioară, cu mercur, iar la partea superioară, cu ulei. In mercur este afundat un piston de oţel, legat cu o tijă care iese din cilindru printr'o garnitură de etanşare. Pistonul se deplasează proporţional cu variaţia presiunii, forţa de ridicare fiind proporţională cu presiunea înmulţită cu secţiunea transversală. Sistemul se echilibrează prin mărirea greutăţii sistemului, datorită ieşirii din mercur a pistonului. Fiecărei valori a presiunii îi corespunde o anumită poziţie a tijei pistonului.

Pentru a reduce frecările şi pentru a mări sensibilitatea aparatului, tija se roteşte cu un motor asincron şi reductor, cu turaţia de 170 rot/min. Intervalul de măsurare se stabileşte prin încărcarea iniţială a tijei, cu greutăţi; acestea nu se rotesc odată cu tija, ci stau suspendate pe un rulment cu bile.

Transmiterea la distanţă se face electric, prin deplasarea, într'un transformator electric, a unui miez legat de tija manometrului.

Presiunea iniţială poate să fie de 10—100 kgf/cm²; variaţia presiunilor, de ± 5 kgf/cm², iar gradul de precizie, de circa 0,02 kgf/cm².

Manometrele cu piston, umplute cu glicerină şi având o foarte mică suprafaţă de piston, servesc la măsurarea presiunilor înalte şi foarte înalte, cuprinse între 2 000 şi 5 000 kgf/cm².

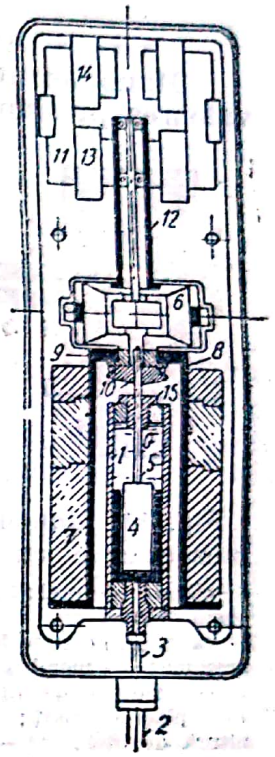


Fig. 9. Manometru cu piston, VTI:
1 — cilindru; *2* — racord; *3* — tub de pătrundere a presiunii; *4* — plunger; *5* — tijă; *6* — motor asincron; *7* — greutăţi; *8* — susţinător tubular pentru greutăţi; *9* — discul suportului; *10* — rezervor cu rulmenţi; *11* — transformator; *12* — miezul transformatorului; *13* şi *14* — înfăşurare secundară a transformatorului; *15* — presetupa tijei.

MANOMETRE ELECTRICE

Presiunile foarte joase şi foarte înalte au impus utilizarea fenomenelor electrice care sunt în legătură cu presiunea.

Metodele folosite pentru măsurarea presiunilor sunt:
- metoda capacitivă de măsurare a deformaţiilor mici;
- metoda piezoelectrică;
- metoda variaţiei rezistenţei conductorului comprimat;
- metoda variaţiei termoconductivităţii mediului.

1. Manometre de capacitate

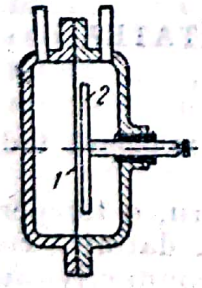


Fig. 10. Schema manometrului de capacitate.

Manometrele de capacitate (fig. 10) sunt utilizate la presiuni joase şi sunt formate dintr'o membrană metalică subţire *1*, prinsă între flanşe; ea formează una dintre armăturile condensatorului. Cealaltă armătură a condensatorului este legată rigid şi este formată dintr'un disc metalic *2*, bine izolat. Deformând membrana sub acţiunea presiunii, se modifică distanţa dintre cele două armături şi, deci, şi capacitatea condensatorului. Măsurând capacitatea condensatorului, se determină presiunea după etalonarea aparatului cu un manometru cu lichid. Cu acest aparat se pot măsura presiuni până la 0,2 mm col. Hg, cu precizia de 0,005 mm col. Hg.

Scanned with OKEN Scanner

Valoarea capacității condensatorului se determină, fie cu puntea de capacitate a lui Karsten și Walter, fie după schema circuitului de rezonanță; în acest caz, curentul produs în diagonala punții, se redresează și se amplifică cu ajutorul lămpilor electronice și se măsoară cu un ampermetru sensibil.

2. Manometre piezoelectrice

Manometrul piezoelectric este folosit când există variații frecvente în valoarea presiunii, deoarece acest manometru este un indicator fără inerție. Funcționarea lui se bazează pe apariția sarcinilor electrice pe suprafața unor cristale de cuarț sau de turmalină, supuse la compresiune. Cristalul de cuarț are proprietăți mecanice superioare și păstrează proporționalitatea dintre forța de comprimare și sarcina electrică în intervale de temperatură până la 500°C.

Indicațiile se obțin cu ajutorul oscilografului, care deviază cu 10—20 mm la 1 kg.

In fig. 11 este reprezentat un manometru piezoelectric cu cuarț.

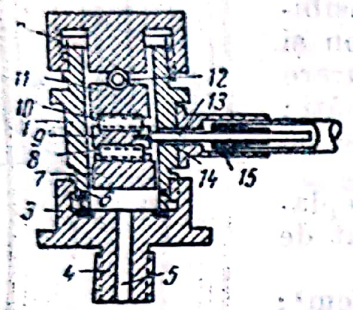


Fig. 11. Manometru piezoelectric cu cuarț; 1—cilindru de oțel; 2 și 3—capacul cilindrului; 4 — niplu; 5—canal prin care se introduce presiune; 6—membrană; 7 și 11 — garnituri de oțel; 8 și 10 — plăci de cuarț; 9 — garnitură de oțel; 12 — bilă de sprijin; 13 — canalul conductorului; 14 — conductor; 15 — bucșă izolatoare.

3. Manometre de rezistență

Manometrele de rezistență servesc la măsurarea presiunilor înalte și foarte înalte și se bazează pe variația rezistenței manganinei, când aceasta este supusă la o presiune exterioară.

Manometrul electric UFTI este construit dintr'o bobină pe care s'a înfășurat, bifiliar, sârmă de manganină, cu diametrul de 0,05 mm.

Bobina este încălzită, timp de 24 de ore, într'o atmosferă de azot, la temperatura de 131°C, pentru a da indicațiilor un caracter reproductiv. Aparatul de măsură este o punte Wheastone, echilibrată sau neechilibrată.

Gradul de precizie al măsurării este de 0,05%.

4. VACUUMMETRE BAZATE PE TERMOCONDUCTIVITATEA MEDIULUI

Vacuummetrele bazate pe termoconductivitatea mediului măsoară vidul de ordinul fracțiunilor de miime de mm col. Hg.

O sârmă încălzită cu un curent electric capătă, la echilibru, o temperatură care depinde de pierderea de căldură în mediul exterior, datorită conductivității și convecției. Când vidul variază, se modifică conductivitatea și convecția, și, deci, pierderile de căldură și temperatura de echilibru a conductorului.

Cu temperatura conductorului variază și rezistența conductorului; s'a stabilit că, în anumite domenii ale vidului, conductivitatea gazului este proporțională cu presiunea. Presiunea poate fi, deci, determinată, prin măsurarea rezistenței conductorului.

Scanned with OKEN Scanner

Rezistența este un fir de platină, cu diametrul de 0,01 mm, montat într'o fiolă de sticlă pusă în legătură cu spațiul în care se măsoară vidul. O punte Wheastone, neechilibrată, acționează un galvanometru indicator, așezat pe diagonala punții.

Rezistența așezată în vid se încălzește până la 300°C. Precizia aparatului este de ± 3%.

MANOMETRE BAZATE PE DEFORMAREA CORPURILOR ELASTICE

Manometrele cu arc se clasifică în manometre tubulare și în manometre cu membrană.

1. Manometre tubulare

Manometrele tubulare, de tipul tubului Bourdon (fig. 12) sunt construite dintr'un tub *1*, îndoit în formă de arc de cerc și având o secțiune ovală. Un capăt al tubului este legat cu conducta *2* și este fix, pe când celălalt capăt este închis ermetic și este legat, printr'o piesă de legătură *3*, cu articulațiile unui sector dințat *4*, care se rotește cuplat cu pinionul pe care este fixat acul indicator *5*.

Sub acțiunea presiunii, tubul se întinde, segmentul dințat se rotește și acul indică valoarea presiunii. S'a stabilit experimental că, până la o anumită presiune, există proporționalitate între presiune și deformare. La presiuni înalte, deformația crește mai repede decât presiunea. Deaceea se recomandă utilizarea până la presiuni de circa 16 kgf/cm². Limita de proporționalitate nu trebue depășită, deoarece tubul capătă deformații permanente și devine impropriu măsurărilor. Față de limita de proporționalitate se ia totdeauna un coeficient de siguranță egal cu 2.

Funcționarea manometrelor tubulare trebue să corespundă indicațiilor din treimea mijlocie a scalei; dacă presiunea variază mult, se admite utilizarea jumătății mijlocii a scalei.

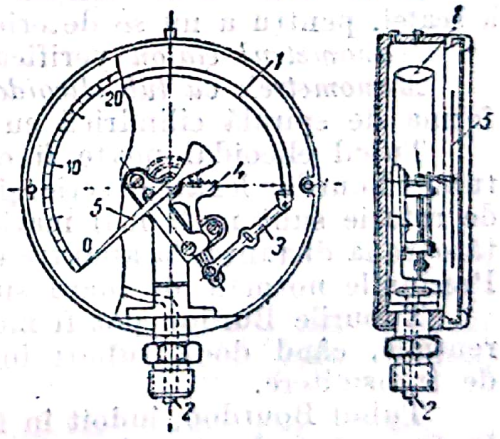


Fig. 12. Manometru tubular.

Factorii caracteristici ai tubului sunt: raportul dintre axele secțiunii elipsoidale, grosimea peretelui și raza de curbură a tubului. Dacă se mărește raportul dintre axele tubului, se mărește sensibilitatea și se reduce limita de proporționalitate. Manometrele normale au raportul dintre axe de 2—3, iar vacuummetrele și termometrele manometrice au raportul dintre axe de 5—10. Prin mărirea grosimii peretelui, crește limita de proporționalitate. S'au putut confecționa manometre pentru presiuni de 2 000 kgf/cm².

Mecanismul de transmitere mărește devierea capului tubului și poate fi de tipul cu segment dințat sau cu pârghie. Segmentul dințat se utilizează la aparatele sensibile, pe când transmisia cu pârghie se utilizează la instalațiile supuse șocurilor și sguduirilor.

Manometrele Bourdon se clasifică în manometre de lucru, manometre de control și manometre etalon.

Manometrele de lucru se construesc ca : manometre indicatoare, înregistratoare, de transmitere la distanță sau de contact.

Manometrele indicatoare sunt utilizate în producție și sunt caracterizate prin diametrul scalei, care poate fi de 150, 200 sau 300 mm.

Manometrele înregistratoare se fac cu disc sau cu bandă, cu un diametru al discului de 160 mm. Ele se confecționează pentru presiuni până la 50 kgf/cm². Aparatele cu bandă se fac pentru presiuni până la 500 kgf/cm²; gradul de precizie al aparatului este de ± 2% din lungimea scalei.

Pentru presiuni până la 6 kgf/cm² se folosește un singur tub Bourdon, iar pentru presiuni înalte se montează două tuburi paralele.

Transmiterea la distanță a indicațiilor se face cu electrotransmițătoare ohmice sau cu inducție.

Manometrele de contact sunt aparate care indică dacă presiunea a depășit o valoare maximă prescrisă sau dacă sunt variații în presiune care ar putea influența procesul tehnologic. Se utilizează manometre de contact și în sistemele de automatizare, pentru a pune în funcțiune, prin închiderea contactelor, diferite mecanisme de reglare.

Manometrele de control sunt aparate transportabile, care permit verificarea indicațiilor manometrelor de lucru. Ele se execută mai îngrijit și au două tuburi Bourdon paralele, înzestrate cu mecanisme de transmitere și cu ace indicatoare independente, pentru a se constata imediat erorile de indicare.

Mecanismul de transmitere, la manometrele de control, se confecționează cu pârghii care au numai două articulații, pentru a asigura o mai mare precizie și sensibilitate.

Manometrele de control se construesc pentru presiuni până la 50 kgf/cm². Ele au o flanșă pentru cuplarea lor la robinetul cu trei căi al manometrului de lucru, cu ajutorul unui șurub de strângere și al unei garnituri. Pentru presiuni peste 50 kgf/cm², cuplarea manometrului de control se face cu niplu, filetat din motive de siguranță. Manometrul de control are un robinet cu arc, pentru transmiterea lentă și uniformă a presiunii în manometru.

In manometru se menține o presiune egală cu 5% din valoarea maximă a scalei, pentru a nu se deteriora în timpul transportului.

Manometrul etalon verifică aparatele de control.

Manometrele cu tub elicoidal sunt manometre la care tubul Bourdon are forma de spirală cilindrică cu 6—9 spire.

Tubul elicoidal poate fi considerat ca fiind format dintr'un număr de tuburi Bourdon legate în serie, și, deaceea, deplasarea capului liber și momentul de rotație sunt mult mai mari. Tuburile elicoidale sunt utilizate la transmițătoare la distanță, la aparate de înregistrare sau la termometre manometrice. Presiunile normale de lucru sunt de 3—120 kgf/cm².

Tuburile Burdon pot fi montate pentru a funcționa ca manometre diferențiale, când două tuburi independente acționează asupra mecanismului de transmitere.

Tubul Bourdon, îndoit în forma spiralei lui Arhimede, este folosit numai la termometrele manometrice.

2. Manometre cu membrană

Manometrele cu membrană se împart în manometre cu membrană plană și în manometre cu membrană cilindrică.

Manometrele cu membrană plană (fig. 13) măsoară presiunea cu ajutorul unei membrane de metal, supusă presiunii de măsurat pe una dintre fețe.

Scanned with OKEN Scanner

Pentru mărirea elasticității, membrana are ondulații concentrice; mărimea deformației este proporțională cu presiunea.

Deformația în centrul membranei atinge maximum 2 mm și, deaceea, este necesar un mecanism de amplificare compus din mai multe piese.

La presiuni înalte se mărește grosimea membranei, se micșorează diametrul și se folosesc materiale cu modul de elasticitate mare. La presiuni joase se utilizează alama, iar la presiuni înalte, oțelul. Manometrele cu membrană plană se construesc pentru presiuni de 0,2—30 kgf/cm².

Manometrele cu membrană sunt puțin sensibile la șocuri. Canalele drepte și mari se astupă mai greu. Membrana poate fi mai ușor protejată contra coroziunii, prin aplicarea, pe membrană, a unor foițe de argint sau de platină. O ridicare a temperaturii la 60°C dă, la manometrele cu membrană, o eroare de 6%, pe când manometrele Bourdon dau o eroare la 1,5%.

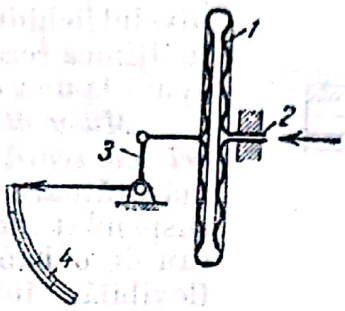


Fig. 13. Schema manometrului cu membrană plană:
1 — membrană elastică; 2 — racord cu locul de măsurat; 3 — articulație amplificatoare; 4 — scală.

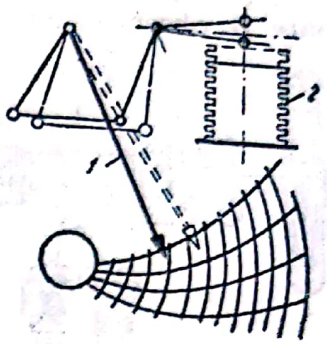


Fig. 14. Schema manometrului cu burduf:
1 — ac indicator cu peniță; 2 — burduf.

Membrana simplă a fost înlocuită cu *cutii cu burduf metalic*, sau cu *membrane cilindrice*, care, sub acțiunea presiunii, își modifică lungimea. Membranele cilindrice nu sunt folosite în aparate de măsură, ci în regulatoarele de presiune și de temperatură.

In fig. 14 este reprezentată schema manometrului sovietic cu burduf (Tizpribor).

MĂSURĂTOARE DE NIVEL

1. Măsurătoare de nivel pentru lichide

Măsurătorile de nivel se fac în scopul de a determina cantitățile de lichid existente în rezervoare sau în scopul de a menține constant nivelul într'un aparat.

La măsurarea nivelului în rezervoare, limita măsurării este funcție de dimensiunile și de forma aparatului; nivelul se dă față de fundul sau de marginea de sus a rezervorului.

Sticlele de nivel servesc la măsurarea nivelurilor în intervale restrânse, în jurul unui punct zero care corespunde înălțimii normale a nivelului. Se folosesc tuburi de sticlă fixate în capete metalice, care corespund, sus, cu spațiul de gaze, iar jos, cu spațiul de lichid. Capetele sticlei de nivel au ventile pentru izolarea sticlei de aparat și pentru purjarea sticlei de nivel. Când se lucrează sub presiune, capetele au dispozitive de siguranță, pentru închiderea canalelor în caz de spargere a sticlei.

In fig. 15 este reprezentată o astfel de sticlă de nivel, de tip sovietic.

Măsurătoarele de nivel cu plutitor servesc ca măsurătoare cu scară restrânsă. Ele sunt formate (fig. 16) dintr'un corp de fontă *1*, în interiorul căruia este introdus un plutitor sferic *2*, care acționează o pârghie cu ax *3*, având la capăt un ac ce se deplasează pe o scală. Pentru lichide necorozive, până la 260°C, plutitoarele se confecționează din cupru, iar pentru temperaturi până la 400°C, corpul și plutitorul se confecționează din oțel.

Ca măsurătoare de nivel pentru transmițătoarele la distanță se utilizează măsurătoare cu plutitor (fig. 17).

Nivelul dealungul întregii înălțimi a unui rezervor poate fi observat cu sticle de nivel scurte, tubulare sau plate, așezate astfel, încât nivelul lichidului, pe toată înălțimea rezervorului, să apară la una dintre sticle.

Măsurătoarele de nivel cu scară largă sunt măsurătoare cu plutitor suspendat de un cablu sau de o bandă metalică flexibilă, întinsă cu o contragreutate care arată, totodată, și poziția plutitorului, pe o scală verticală.

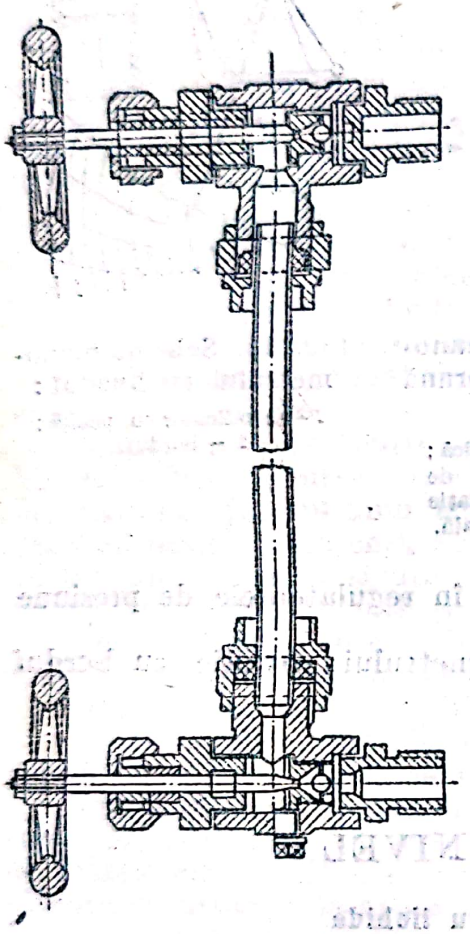


Fig. 15. Sticla de nivel Glavarmalit.

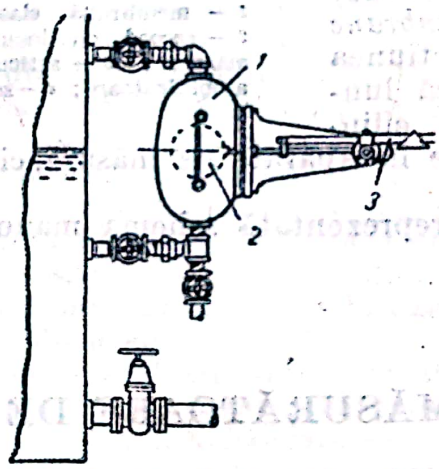


Fig. 16. Indicator de nivel, cu plutitor.

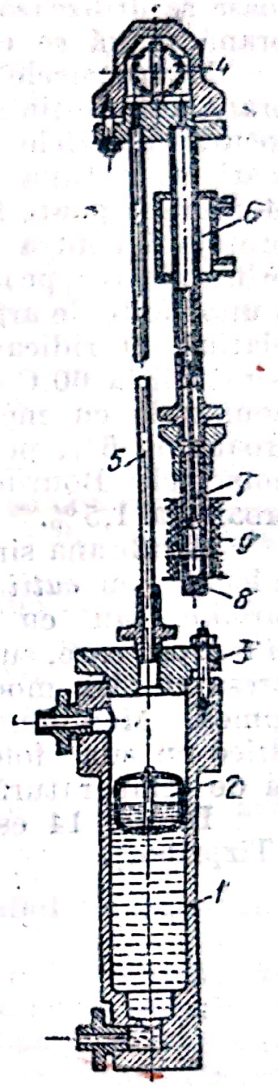


Fig. 17. Indicator de nivel, cu transmitere la distanță: *1* — cilindru; *2* — plutitor; *3* — capac prins cu buloane sau înșurubat; *4* — tolă; *5* — fir susținător; *6* — răcitor; *7* — fier moale; *8* — tub de bronz; *9* — solenoid.

Această metodă este puțin precisă, deoarece adâncimea de afundare a plutitorului variază pe măsură ce el se ridică, iar scala este lungă și gradată în sens invers.

Se recomandă folosirea *indicatorului de nivel cu bandă* gradată, pe care se citește, în dreptul unui indicator fix, diviziunile fiind gravate pe banda flexibilă care leagă plutitorul cu contragreutatea.

In STAS 1165-50 sunt descrise câteva metode de măsurare a stocurilor lichide pentru produse petroliere.

Măsurătoarele de nivel cu clopot și cu diafragmă (fig. 18) servesc la determinarea nivelului unui lichid cu densitate constantă, prin măsurarea

presiunii exercitate de coloana de lichid. Sub un clopot se comprimă aer şi, pe măsură ce nivelul se ridică, presiunea aerului creşte proporţional cu înălţimea coloanei de lichid în vas, sau cu nivelul lichidului în vas. Un manometru măsoară presiunea aerului şi poate fi gradat direct în înălţimi ale nivelului. Se evită disolvarea aerului în lichidul din rezervor, prin folosirea clopotelor cu membrană subţire de cauciuc, care însă reduc puţin sensibilitatea aparatului şi nu pot fi folosite la lichide care acţionează chimic asupra cauciucului. La unele aparate, aerul din clopot este reînnoit periodic.

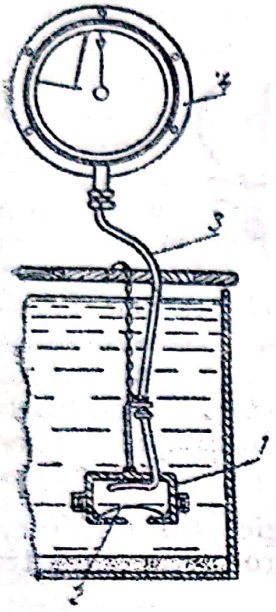


Fig. 18. Schema indicatorului de nivel cu clopot şi cu diafragmă: *1* — clopot; *2* — membrană de cauciuc; *3* — conductă; *4* — manometru.

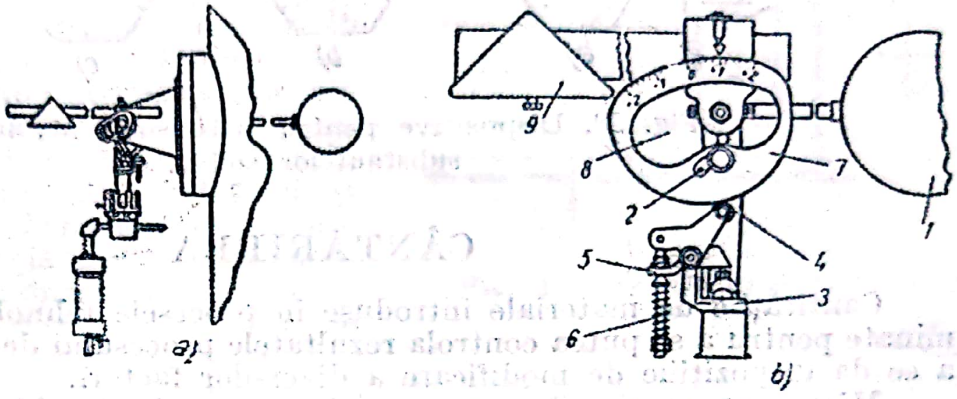


Fig. 19. Indicator de nivel pneumatic: *a* — indicator de nivel cu instalaţie pneumatică cu flanşă şi plutitor ce se montează în interior; *b* — cinematica transmiterii mişcării plutitorului instalaţiei pneumatice; *1* — camă profilată cu scală reglabilă; *2* — tăietură pentru reglarea limitelor de obturaţie; *3* — capul instalaţiei pneumatice cu tijă de lucru; *4* — pârghie cu role; *5* — pârghie de lucru a instalaţiei pneumatice; *6* — tija şi arcul pârghiei de lucru a instalaţiei pneumatice; *7* — plutitor; *8* — arborele tijei plutitorului; *9* — contragreutate pentru echilibrarea plutitorului.

Măsurătoarele de nivel pneumatice se aseamănă cu cele cu clopot şi diafragmă, la care se adaugă o instalaţie pneumatică cu sertăraş acţionat de plutitor. Sertăraşul (fig. 19) dozează aerul comprimat, care se trimite în sistem, şi prin care se pot transmite la distanţă indicaţiile măsurătorului.

2. Măsurătoare de nivel pentru pulberi

Nivelul substanţelor solide sub formă de pulbere se determină, fie pentru a se semnaliza un nivel maxim, fie pentru a se măsura nivelul existent.

Nivelul maxim este semnalizat printr'o pară de fontă, în care este montat un contact cu mercur; acesta nu stabileşte contactul, când para atârnă vertical, dar închide circuitul de semnalizare îndată ce materialul a deplasat para din poziţia ei verticală.

In fig. 20 sunt reprezentate trei dispozitive de semnalizare a nivelului materialelor sub formă de pulbere. In *a*, materialul, ajuns la un anumit nivel, apasă pe o membrană cu ajutorul căreia atingerea nivelului prescris este semnalizată. In *b* sunt reprezentate un dispozitiv cu motor şi o elice la capătul unei tije; în momentul când materialul a ajuns la elice, aceasta nu se mai poate învârti, motorul îşi schimbă poziţia şi se produce contactul de semnalizare. In *c* este reprezentat un dispozitiv de măsurare a nivelului, cu o greu-

tate la capătul unui fir; greutatea este coborîtă periodic, printr'un dispozitiv pneumatic sau hidraulic; nivelul este marcat, pe un cadran, de un ac acționat de o cremalieră.

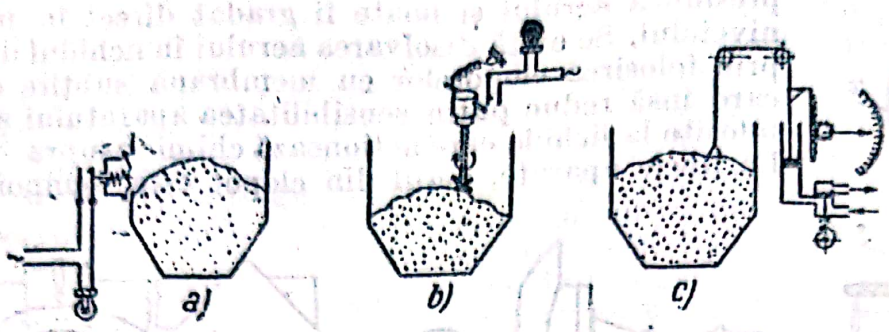


Fig. 20. Dispozitive pentru măsurarea nivelului substanțelor solide.

CÂNTĂRIREA

Cantitățile de materiale introduse în procesele tehnologice trebue determinate pentru a se putea controla rezultatele procesului de producție și pentru a se da dispozițiile de modificare a diverșilor factori.

Măsurarea cantităților se poate face în șarje sau în mod continuu.

Cantitatea de materiale solide introduse în fabricație este determinată prin cântărire, deoarece metodele volumetrice nu sunt precise, din cauza neomogenității granulației.

Balanțele stabilesc masa unui corp prin comparație cu o masă etalon sau prin măsurarea forței cu care un corp este atras spre pământ.

Balanțele se împart în balanțe cu pârghii și balanțe cu arc sau dinamometrice.

Balanța industrială trebue să revină, după câteva oscilații, în stare de echilibru și să fie sensibilă. Cântărirea trebue să se facă în anumite limite de erori; operația de cântărire trebue să fie reproductibilă. Balanțele trebue să fie dispuse astfel, încât să permită numărul necesar de cântăriri în unitatea de timp, cu suficientă exactitate.

Balanțele cu pârghie oscilantă sunt pârghii de ordinul întâi, la capetele cărora atârnă două talere, la distanțe diferite față de punctul de sprijin. Condiția de echilibru constă în egalitatea momentelor față de punctul de sprijin și, deaceea, echilibrul balanței este realizat prin modificarea raportului brațelor sau al greutăților la unul dintre capete. Balanțele sunt cu brațe egale sau cu brațe neegale, în raportul 10, 50, 100, 200, etc. In fig. 21 este redată schema unei balanțe la care raportul dintre brațe este:

$$\frac{a}{e}\,\frac{K}{R}=\frac{1}{100}.$$

Există egalitate între raporturile

$$\frac{d}{c+d}=\frac{a}{a+b}.$$

Tehnica modernă a înlocuit cântărirea manuală cu cântărirea semiautomată sau automată.

Cântărirea pe loturi a materialelor solide sub formă de pulbere se face pe balanţe pentru vagonete, pe balanţe cu cupă basculantă sau pe balanţe cu cupă având fund basculant.

Cântărirea continuă automată se face cu balanţe de transportor, care înregistrează continuu greutatea totală a materialului ce trece pe un transportor cu bandă sau cu cupe.

Balanţa se compune din postament, mecanism de cântărire, mecanism de alimentare, mecanism de descărcare, regulator şi contor.

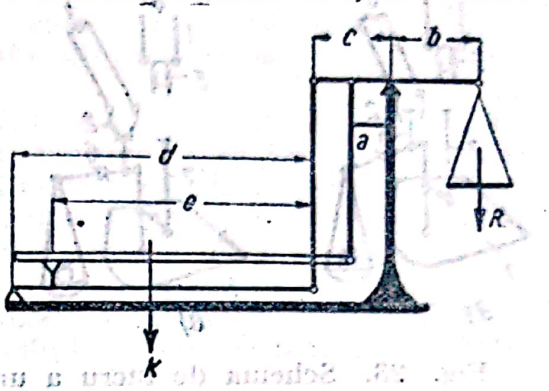


Fig. 21. Schema unei balanţe decimale.

Balanţa automată cu cupă basculantă, reprezentată în fig. 22, are o pârghie pe ale cărei braţe sunt fixate o cupă de formă calculată G_0, şi o contragreutate G (*I*). Centrul de greutate al cupei goale se deplasează în timpul încărcării până în momentul când cupa se răstoarnă, deschizând fereastra din peretele ei şi vărsând conţinutul (*II*). După descărcare, cupa revine în poziţia iniţială şi alimentarea cu material reîncepe (*III*). Pentru materialul în bulgări, alimentarea se face cu jghiaburi oscilante; pentru cântărirea exactă se iau măsuri pentru ca întreruperea alimentării, sub acţiunea regulatorului, să se facă puţin înainte de realizarea echilibrului. Numărul de basculări ale cupei este înregistrat de contor. Gradul de precizie este de ±1%.

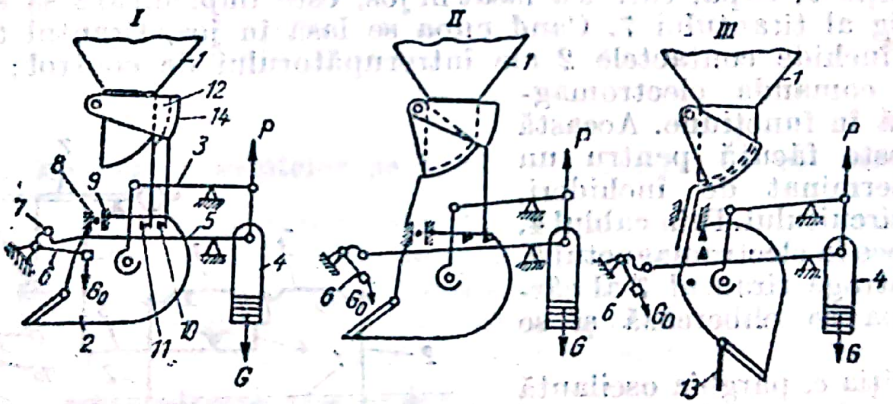


Fig. 22. Schema unei balanţe automate:

1 — siloz de alimentare; *2* — cupă; *3* *5* şi *6* — pârghii oscilante; *4* — contragreutate; *7* — rolă; *8* — bolţ; *9* — ghidaj; *10* şi *11* — bolţuri; *12* — sector; *13* — uşă; *14* — pârghie de închidere odată cu răsturnarea cupei *2*.

Balanţele cu cupă se fac pentru 100—500 kg; la funcţionarea normală se produc două basculări pe minut. Funcţionarea balanţelor cu cupă basculantă provoacă vibraţii şi necesită fundaţii solide. Precizia cântăririi automate poate să atingă ±0,1%, dacă se împarte, prin acţiunea regulatorului, umplerea cupei în două faze, şi anume umplerea rapidă a cupei, urmată de complectarea cupei prin alimentare redusă.

Balanţele automate cu cupă şi cu fund basculant se compun din pârghii cu braţe egale, pe care se găsesc pâlnii care coboară după umplerea cupei cu material. Alimentarea se face deasemenea în două perioade şi, când ea este terminată, un sistem de pârghii şi de role deschide fundul cupei. După

descărcare, fundul se închide sub acţiunea contragreutăţii; întregul sistem de pârghii se ridică şi totul revine în poziţia iniţială. Precizia acestor balanţe este de ± 1%, iar sensibilitatea este de 0,05%. Funcţionarea balanţelor cu fund basculant este mai liniştită decât cea a balanţelor cu cupă basculantă.

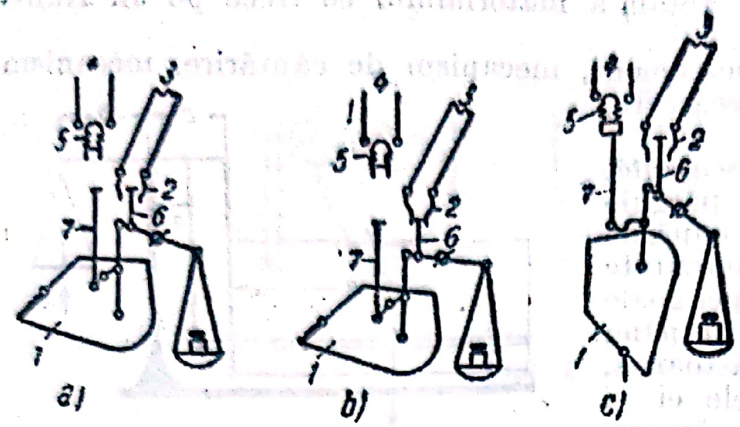


Fig. 23. Schema de lucru a unei balanţe automate electromagnetice:
1 – cupă metalică; *2* – contact; *3* – închizător; *4* – cablu; *5* – electromagnet; *6* şi *7* – tiranţi.

In fig. 23 este reprezentată schema unei balanţe automate, cu comandă electromagnetică. Cupa *1*, suspendată pe doi tiranţi uniţi cu capătul stâng al pârghiei oscilante, este echilibrată prin greutatea de pe taler. Cupa goală este reţinută printr'un cârlig unit cu partea inferioară a tirantului *7*.

In poziţia *a*, tirantul *6*, unit cu braţul stâng al pârghiei oscilante, deschide şubărul pâlniei de încărcare şi cupa se umple încet cu material. Pe măsură ce cupa se umple, pârghia oscilantă se roteşte în sens contrar sensului de rotaţie a acelor de ceasornic şi şubărul începe să închidă orificiul de scurgere din pâlnia de încărcare.

In poziţia *b*, cupa, care s'a lăsat în jos, este împiedicată să se răstoarne de un cârlig al tirantului *7*. Când cupa se lasă în jos, tirantul *6*, prin contactul lui, închide contactele *2* ale întrerupătorului de control; circuitul se închide şi comanda electromagnetică intră în funcţiune. Această comandă este făcută pentru un număr determinat de închideri, pe oră, ale circuitului. Prin cablul *4*, curentul trece în electromagnetul *5*. Magnetul atrage tirantul *7* al cârligului, cupa se eliberează şi se răstoarnă.

In poziţia *c*, pârghia oscilantă a balanţei, împreună cu cupa, revine apoi în poziţia iniţială, curentul este întrerupt, magnetul eliberează cârligul care reţine cupa şi operaţia poate reîncepe.

Balanţele automate pentru transportor sunt formate din sisteme de pârghii care deviază faţă de planul orizontal, când apăsarea benzii transportorului se schimbă.

In fig. 24 este reprezentată schema balanţei pentru transportul cu bandă.

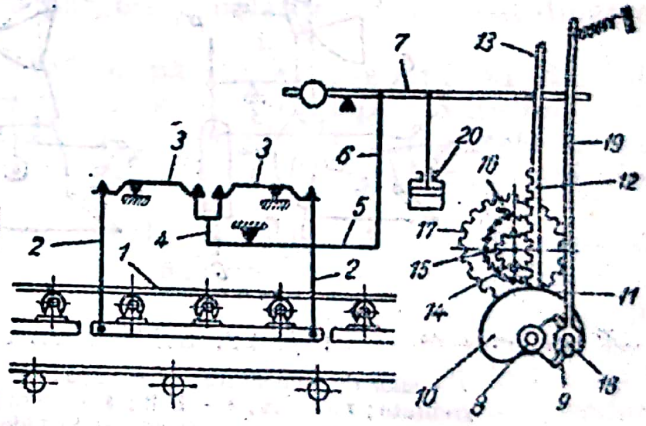


Fig. 24. Schema balanţei automate pentru transportorul cu bandă:
1 – sector de bandă; *2*, *4* şi *6* – tiranţi; *3*, *5* şi *7* – pârghii; *8* – arbore; *9* – sector; *10* – camă; *11* – rolă; *12* – cremalieră dinţată; *13* – reazemul cremalierei; *14* – roată dinţată; *15* – roată de clichet; *16* – clichet; *17* – roată dinţată; *18* – rolă; *19* – pârghie; *20* – dispozitiv de amortizare.

Fiecărei sarcini verticale pe bandă îi corespunde o poziţie dată a pârghiei *7*. In partea stângă a pârghiei *7* se găseşte o contragreutate. Arborele *8* se roteşte sincron cu banda de transport. Pe acest arbore sunt fixate sectorul *9*

şi cama *10*; pe camă se sprijină rola *11* a cremalierei dinţate *12*. Când sarcina pe bandă creşte, capătul drept al pârghiei *7* se lasă în jos, permiţând astfel mărirea cursei cremalierei *12*. Aceasta se poate lăsa în jos atât timp cât reazemul ei *13* nu atinge pârghia *7*. Când cama *10* se roteşte, cremaliera execută, în plan vertical, mişcări oscilatorii cu amplitudini cu atât mai mari, cu cât banda este mai încărcată. Cremaliera *12*, fiind cuplată cu roata dinţată *14*, o roteşte. Cu ajutorul roţii de clichet *15* şi al clichetului *16*, mişcarea de rotaţie se transmite roţii dinţate *17*, care este legată cu un contor. Astfel, cu fiecare rotaţie a arborelui *8*, roata dinţată *17* se roteşte cu un unghi corespunzător cursei cremalierei *12*.

Pârghia *7* se poate mişca când sectorul *9*, apăsând pe rola *18*, detaşează pârghia *19* de pârghia *7*. Pentru ca mişcarea pârghiei *7* să fie lină, ea este legată cu un dispozitiv de automatizare *20*. Precizia cântăririi este de $\pm 5\%$.

Determinarea cantităţilor de solide sub formă de pulbere, care au o granulometrie constantă şi nu au tendinţa de a se lipi şi de a forma bulgări, se poate face prin metode volumetrice.

Pentru aceasta se folosesc aparate cu cupe aşezate la periferia unui cilindru, care, alimentate uniform, fac să se rotească cilindrul; din numărul de rotaţii rezultă cantitatea de material.

MĂSURAREA DEBITELOR

LA LICHIDE

Ţinând seamă de faptul că lichidele au o mare mobilitate, umplu rezervoarele de orice formă, nu sunt compresibile şi au o greutate volumetrică constantă, măsurarea debitelor se face mai uşor pe bază de măsurări de volume şi de viteze.

1. Măsurarea debitelor pe bază de măsurări de volume

Un aparat pentru măsurarea debitelor, bazat pe cântărirea lichidelor, se compune din două vase de măsură, de formă paralelipipedică, care pot oscila în jurul unui ax, fiecare vas având în spate o contragreutate. In timpul încărcării şi descărcării, centrul de greutate al vasului de măsură se deplasează faţă de ax şi vasul se înclină până la un opritor, permiţând alimentarea alternativă a celor două vase.

Vasul plin se descarcă printr'un sifon şi revine în poziţia iniţială, iar numărul de oscilaţii ale ambelor vase este înregistrat de un contor. Precizia măsurării este de $\pm 1\%$; nu este necesar să se facă corecţia de temperatură. Aparatul funcţionează periodic; el nu poate fi legat la o conductă care funcţionează sub presiune sau care transportă lichide volatile sau sensibile la acţiunea oxigenului din aer.

Metoda normală de măsurare a debitelor de lichide este metoda volumetrică.

Precizia măsurării prin vase depinde de înălţimea şi de secţiunea lor transversală şi, deaceea, un vas de măsură este caracterizat prin raportul dintre înălţimea vasului şi diametrul lui. Practic, valoarea acestui raport este de $1 : 1{,}5 - 1 : 4$; raportul cel mai indicat este de $1 : 2{,}5$. Fundul vasului se face înclinat; în funcţie de viscozitate şi de particulele în suspensie, unghiul de înclinare variază între 15 şi 60°.

Cu vasele de măsură se pot măsura cantităţi de lichid oricât de mici; suspensiile nu influenţează măsurarea.

Scanned with OKEN Scanner

Funcționarea continuă este asigurată prin montarea a două vase de măsură identice, cu care se lucrează alternativ.

Dat fiind că umplerea și golirea vasului necesită un anumit timp, este necesar ca volumul vasului de măsură să fie egal, aproximativ, cu a zecea parte din debitul orar.

Vasele de măsură se etalonează, pentru un anumit lichid, la o temperatură stabilită și, dacă temperatura de regim diferă, se introduc corecții pentru dilatarea vasului și a lichidului.

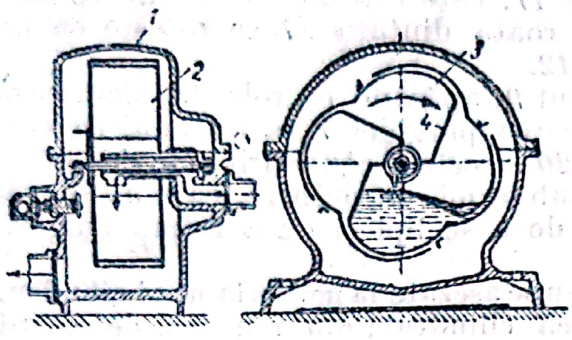


Fig. 25. Contor de lichid, cu tambur.

Contorul de lichid cu tambur reprezentat în fig. 25 se compune dintr'o manta *1*, în care este montat concentric un tambur *2*, împărțită, prin pereți *4*, în mai multe sectoare *3*. Când se umple un sector, tamburul se rotește în sensul acelor unui ceasornic și orificiul de umplere iese de sub nivelul lichidului din cilindru. Prin rotire, sub acțiunea momentului de rotație dat de lichidul care intră în alte sectoare, lichidul din sectorul precedent iese din sector și astfel procesul poate să continue. Rotația se înregistrează pentru a se determina volumul sau greutatea lichidului care a trecut prin tambur. Tamburul poate fi construit din metale antiacide sau din mase ceramice rezistente la coroziune. Lichidul trebue să intre în tambur la presiunea de maximum 0,4 kgf/cm². Lichidele volatile se măsoară cu contoare ermetice, calculate la presiunea de 2 kgf/cm². Precizia măsurării este de 1% și se menține chiar la variații mari de debit. Pentru un tambur cu un volum de 1—60 l se pot măsura debite între 2 500 și 12 000 l/h.

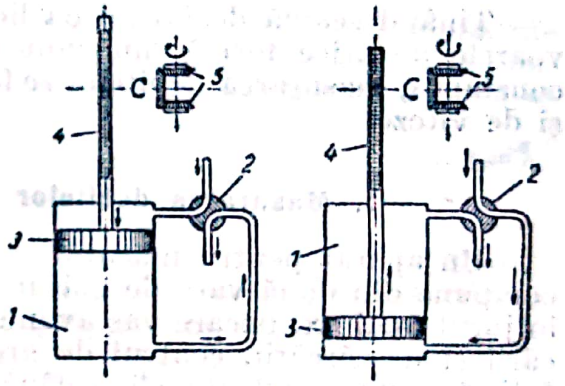


Fig. 26. Schema contorului cu piston:
1 — cilindru; *2* — robinet; *3* — piston; *4* — cremalieră; *5* — angrenaj care comandă mișcarea pistonului și închiderea robinetului.

Contoarele cu piston se bazează pe principiul conform căruia un piston deplasează un volum constant și strict determinat, dacă se cunoaște numărul de curse ale pistonului. Aceste contoare pot fi montate pe conducte care funcționează sub presiune. Construcția este complicată și se poate folosi numai pentru lichide necorozive. Precizia scade, dacă se modifică diametrul pistonului; utilizarea acestor contoare provoacă mari pierderi de presiune.

Contorul cu piston reprezentat în fig. 26 are un singur piston măsurător, care funcționează într'un cilindru vertical, și, drept distribuitor, un robinet cu patru căi. Pistonul acționează o cremalieră dințată care, printr'o serie de pârghii, rotește cu câte 90° robinetul cu patru căi.

Eroarea de măsurare a contorului este de ±1%; el lucrează cu presiunea de 25 kgf/cm², pierderile de presiune interioară atingând 0,2 kgf/cm².

In fig. 27 este reprezentat un contor cu disc, pentru lichide. Aparatul se compune din corpul *1*, în care se află camera de măsură *6*, cu un perete despărțitor, care separă orificiul de intrare de cel de ieșire. Acest perete despărțitor intră în tăietura făcută în discul *2*. Discul, care este fixat etanș pe pereții camerei, sub acțiunea fluidului care trece, se deplasează pe suprafața plană

a peretelui despărțitor, executând în același timp o mișcare oscilatorie pe bila 3. Tija 5 a discului descrie o suprafață conică și pune în mișcare mecanismul de înregistrare 4, cu ajutorul aripioarelor 7, prin transmisie cu roți dințate. Mișcarea de rotație permite măsurarea debitului de lichid care curge în mod continuu, în limitele de 1,5—40 m³/s. Asemenea contoare pot fi folosite pentru lichide necorozive, cu o temperatură maximă de 130°C; ele se confecționează din fontă, pentru presiuni până la 12 kgf/cm², și din oțel turnat, pentru presiuni până la 20 kgf/cm². Presiunea minimă de lucru este de 0,5 kgf/cm². Pierderea de presiune atinge 0,2 kgf/cm². Eroarea aparatului este de ±1%.

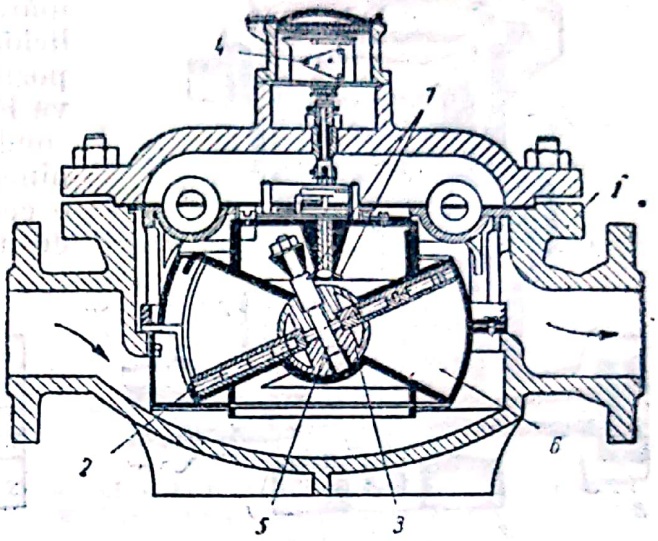


Fig. 27. Contor cu disc, pentru lichide.

2. Măsurarea debitelor pe bază de măsurări de viteze

Debitele de lichide, măsurate pe baza vitezei curentului de lichid, într'un canal plin, sunt date de relația:

$$Q = 3\,600wA,$$

în care:

Q este debitul de lichid, în m³/h;
w — viteza, în m/s;
A — secțiunea curentului, în m².

Viteza curentului se măsoară cu o turbină sau cu un șurub pus în mișcare de curentul de lichid.

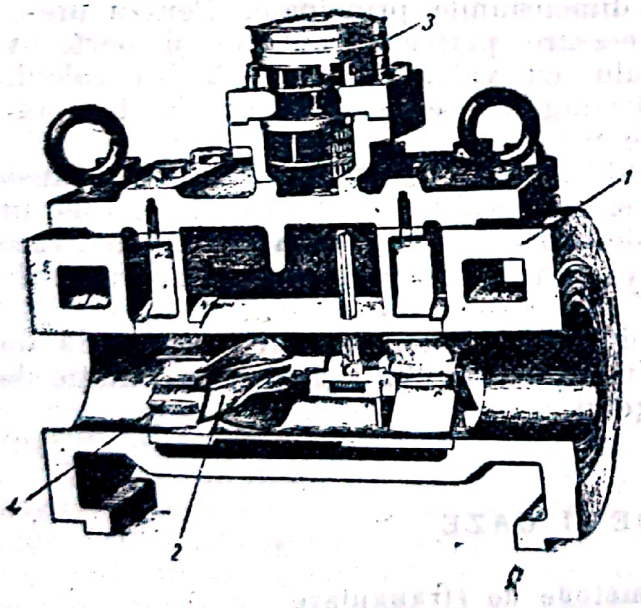


Fig. 28. Contor-turbină.

Contorul reprezentat în fig. 28 se compune din corpul *1*, rotorul cu palete *2*, mecanismul de înregistrare *3* și discul de curent *4*. Curentul de lichid, care trece prin aparat, face să se învârtească rotorul cu palete *2*, ale cărui rotații se transmit mecanismului de înregistrare *3*. Numărul de rotații este proporțional cu cantitatea de lichid care trece prin aparat. Rotorul este construit din material ușor, pentru reducerea frecărilor.

Se consideră ca debit nominal al aparatului, debitul căruia îi corespunde o pierdere de presiune, în aparatul de măsură, de 10 m col. apă. Deobicei, debitul se ia sub 20% față de cel nominal.

Măsurarea exactă a debitelor este posibilă când vitezele sunt repartizate uniform în secțiunea curentului de lichid; deaceea, nu este permis să se monteze aceste contoare în apropiere de ventile deschise parțial sau de deversoare care ar permite umplerea parțială a secțiunii conductei.

Aceste contoare se confecționează pentru apă rece și caldă; au debitul de 3—1 500 m³/h, presiunea de 10 kgf/cm². Gradul de precizie este de ±2%.

Contorul cu palete radiale reprezentat în fig. 29 este format dintr'un rotor cu palete radiale, confecționate din celuloid, pentru lichide reci, și din metal, pentru lichide fierbinți. Curentul de lichid, trecând prin rotor, îl învârtește; din turația rotorului se poate obține debitul.

Contoarele pot fi de tip etanș sau neetanș, după cum mecanismul de numărat se află înafara sau sub nivelul lichidului. Când nu se montează un dispozitiv de corectare a vinei de lichid, se va lăsa, în fața contorului, o porțiune de conductă dreaptă, cu lungimea de minimum 30 de diametre, și, după contor, o conductă dreaptă cu lungimea de 20 de diametre.

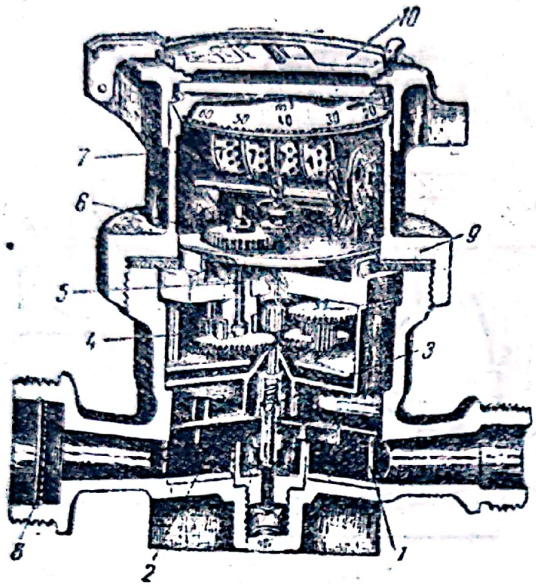


Fig. 29. Contor cu palete:
1 — paletă; 2 — camera paletelor; 3 — rulment; 4 — reductor; 5 — cutie de etanșare; 6 — mecanism de înregistrare; 7 — contor; 8 — racord de intrare; 9 — capac; 10 — capac de sticlă.

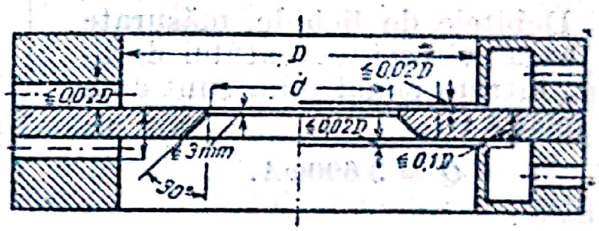


Fig. 30. Diafragmă normală.

In fig. 30 este dată diafragma normală, adoptată în U.R.S.S., cu dimensiunile principale. Pentru precizia funcționării diafragmei sunt necesare perfecta centrare și perfecta corespondență a dimensiunilor orificiului cu valoarea rezultată din calcul. Materialul din care se confecționează diafragmele se alege în funcție de comportarea fluidului care urmează să fie măsurat.

Diafragma propriu zisă este montată între două inele; ea este introdusă între flanșele conductei, pe garnituri, și este strânsă cu buloanele flanșei. In inele este practicată câte o deschidere, de o parte și de alta a diafragmei, care face legătura între interiorul conductei și tuburile care duc la aparatul de măsură.

Diafragmele corect montate permit măsurarea debitului cu precizia de ± 1% și provoacă o pierdere de presiune până la 0,2 kgf/cm², în funcție de diametrul orificiului și de diametrul țevii.

LA LICHIDE ȘI GAZE

1. Măsurarea prin metode de strangulare

Duzele sunt dispozitive de strangulare, utilizate la măsurarea debitelor unei conducte cu asperități. Duzele normale (fig. 31) au o primă porțiune în arc de cerc cu raza 0,2 *d*, urmată de un arc de cerc cu raza 0,33 *d* și, apoi, o parte cilindrică cu lungimea 0,3 *d*. Această formă asigură un coeficient de

debit constant la diferite viteze ale lichidului. Se va controla ca porțiunea de admisie a duzei să fie netedă, iar partea cilindrică să nu fie conică. Se cunoaște valoarea coeficientului de debit pentru raportul d/D, cuprins între 0,2 și 0,7. Dimensiunile diafragmelor sunt standardizate prin STAS 996-50.

Numărul lui Reynolds pentru duze este mai mare decât cel pentru diafragme și, deaceea, domeniul de utilizare a duzelor este restrâns. Dacă diametrul conductei nu este cuprins între 50 și 500 mm, se va face o etalonare a duzei. Duzele trebue montate la mijlocul conductei, deoarece la capete trebue să se facă corecții.

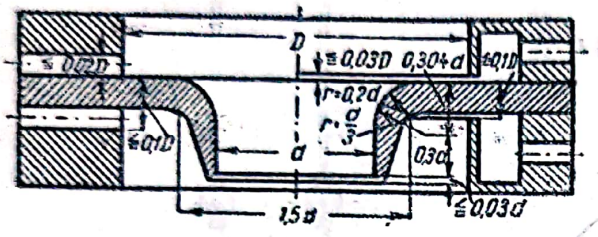


Fig. 31. Duză normală.

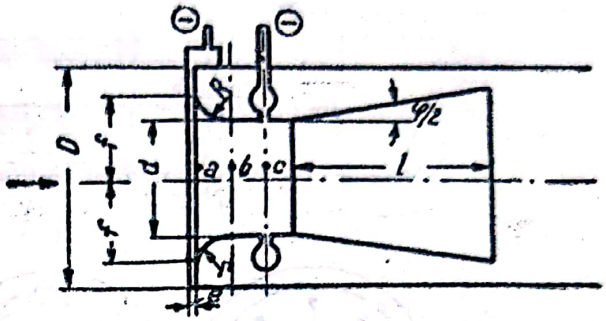


Fig. 32. Dimensiunile tubului Venturi al institutului VNIIGS:

$a=0{,}30d$; $b=0{,}3d$; $c=0{,}2-0{,}3d$; $f=0{,}75d$; $r=0{,}2d$
$R=1/3d$; $l=0{,}7-1{,}0D$; $c\leqslant 0{,}02D$; $\varphi/2=7°\,30'\ldots10°$

Afară de duzele normale sunt și duze parabolice, care au, în locul părții cilindrice, o porțiune parabolică; valoarea coeficientului de debit devine o funcție de numărul lui Reynolds, chiar în domeniile în care duzele normale au coeficient constant. Duza parabolică se montează numai în raporturi $d/D = 0{,}4$; corecțiile de dilatații se fac ca la duza normală.

Tuburile Venturi au o parte conică, de admisie, cu un unghi de 21°, un gât cilindric și un difuzor de evacuare, cu un unghi de 7°. La această formă, coeficientul de debit depinde de numărul lui Reynolds. Tuburile Venturi au o lungime mare, sunt grele și nu au coeficienți de debit stabiliți precis. Avantajul tuburilor constă în pierderile mai mici de presiune, datorită difuzorului. Se recomandă utilizarea unor duze normale și a unor difuzoare scurtate, cu unghi mărit, care se întrerup înainte de a atinge diametrul conductei. In fig. 32 sunt date dimensiunile pentru tubul Venturi, adoptate de Institutul VNIIGS din Leningrad.

La alegerea aparatelor de strangulare se va ține seamă de fluidul care se scurge prin aparat, de felul curentului și de prezența unei porțiuni drepte pe conductă. Este bine ca fluidul să fie monofazic, pentru a nu se elimina umiditatea și pentru a nu se depune substanțele solide aflate în suspensie.

Debitul de fluide nu trebue să varieze brusc sau să aibă pulsații; deaceea, după mașinile cu piston se montează rezervoare intermediare sau conducte lungi, care atenuează pulsațiile.

Debitul se determină prin diferența de presiune creată de aparatul de strangulare. Sunt aparate care măsoară diferența de presiune ca atare, de exemplu manometrele diferențiale sau debitmetrele ale căror scări indică direct debitul instantaneu. Scările debitmetrelor sunt gradate pentru fiecare fluid în parte. Debitmetrele se împart în debitmetre cu plutitor, debitmetre cu clopot și debitmetre cu balanțe cu inel. Debitmetrele pot fi indicatoare, înregistratoare sau integratoare, cu acțiune locală sau cu acționare la distanță.

In fig. 33 este dată schema unei instalații de măsurare a debitului cu ajutorul diafragmei.

Manometrul diferențial *4* se leagă la aparatul de strangulare *2* așezat pe conducta *1* cu tuburi de cupru *3*, cu diametrul de 6—8 mm. Tuburile sunt înzestrate cu ventile de închidere *5*, montate în apropierea aparatului de strangulare și în apropierea debitmetrului, și cu un ventil de egalizare *5*, care unește cele două legături. Astfel se evită o încărcare unilaterală la cuplare, care ar putea deregla debitmetrul. Indicațiile sunt transmise electric la contoarele *6*.

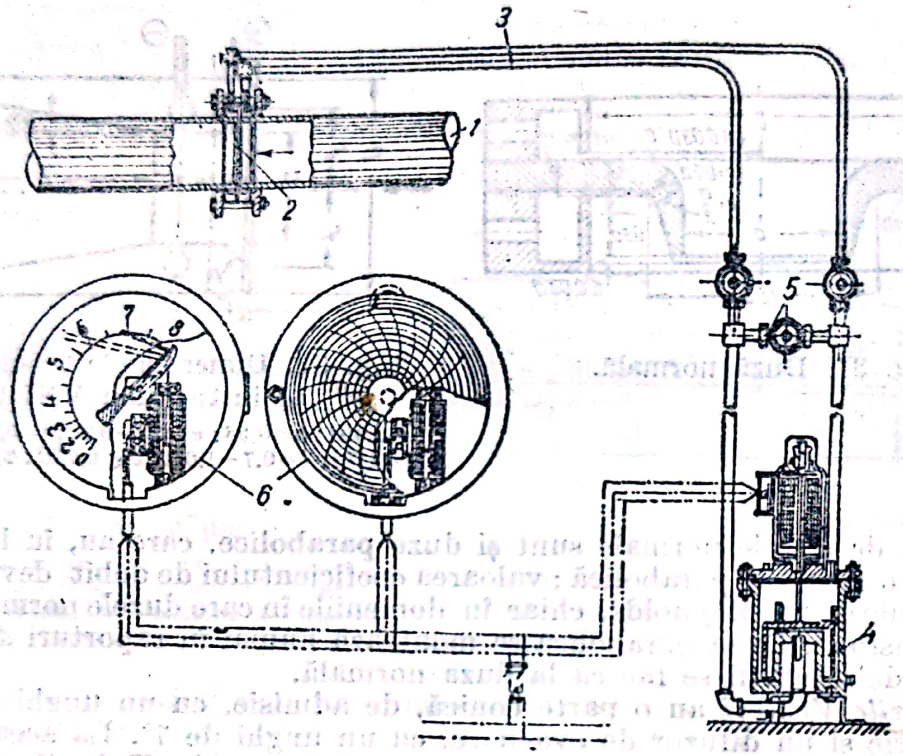


Fig. 33. Schema unei instalații pentru măsurarea debitului cu ajutorul diafragmei.

Debitmetrele de abur au tuburile de racord pline cu condensat, pentru a proteja debitmetrul împotriva temperaturii înalte a aburului și pentru a da o măsurare constantă. Pe linia de racord se montează vase de condensare sau de nivel.

2. Manometre diferențiale ale aparatelor de măsurare a debitelor

Manometrul diferențial sovietic cu plutitor Tizpribor (fig. 34) se compune din două vase comunicante, umplute cu mecur și având, pe suprafața mercurului din unul dintre vase, un plutitor cu tirant, pârghii, sector dințat, pinion și ac indicator. Debitul este proporțional cu rădăcina pătrată a diferenței de presiune și, deaceea, scările debitmetrelor diferențiale nu sunt uniforme și planimetrarea ulterioară a diagramei obținute îngreuiază măsurarea. Variațiile debitelor nu trebue să fie mai mari decât 1 : 6. Manometrul Tizpribor, la o cursă a plutitorului de 30,5 mm, pentru diferențe de presiuni dela 40 la

1 020 mm col. Hg, măsoară debitele cu o presiune mai joasă decât 150 kgf/cm², cu o eroare de ± 1,5%, indicând rezultatul măsurării pe o scală pătratică. Aparatul se construește înregistrator, indicator, înregistrator și integrator, indicator și integrator, înregistrator de debit și de presiune și cu teletransmițător.

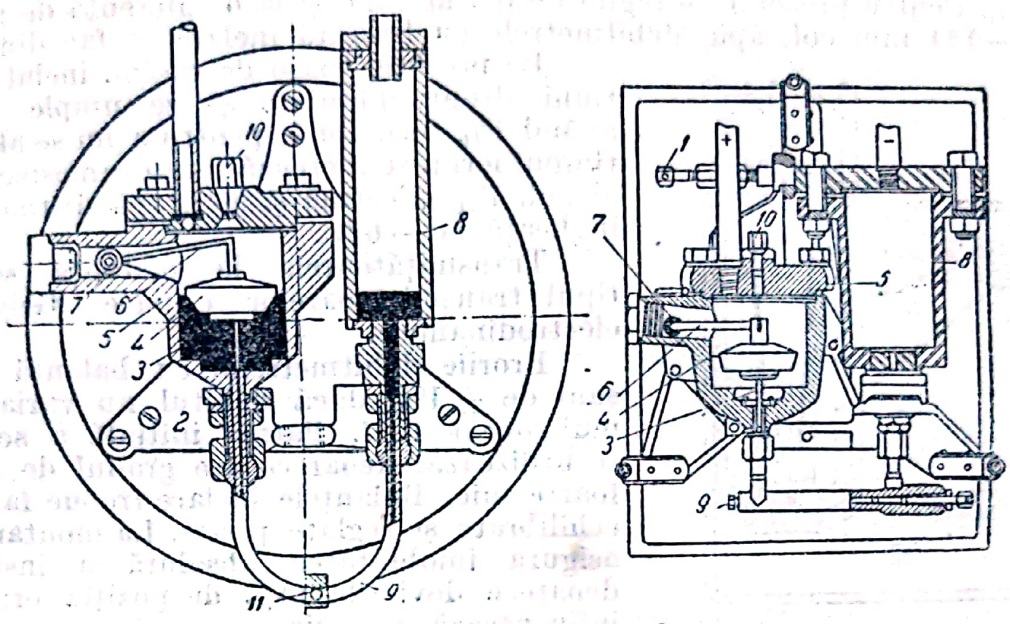


Fig. 34. Manometrul diferențial cu plutitor „Tizpribor" :

1 — contragreutate; *2* — suport; *3* — mercur; *4* — plutitor; *5* și *8* — vase; *6* — pârghie; *7* — axul acului indicator care trece prin garnitura *1*; *9* — tub de legătură; *10* — orificiu prin care se toarnă mercur; *11* — robinet pentru scoaterea mercurului din aparat.

Aparatele înregistratoare înregistrează, simultan, afară de valoarea debitului, și temperatura, presiunea și, uneori, chiar două temperaturi sau două presiuni.

Integratorul Tizpribor este echipat cu un motor Worren, care asigură mișcarea de rotație a discului de fricțiune. O rolă se rotește proporțional cu parcursul pe care îl execută o parte din mecanism pe suprafața discului de fricțiune, în funcție de poziția plutitorului manometrului diferențial.

Debitmetrul cu clopot reprezentat în fig. 35 se compune dintr'un vas de oțel, plin cu mercur, în care plutește un clopot care se cufundă mai mult sau mai puțin sub acțiunea diferenței de presiune. Greutatea clopotului ține în echilibru diferența de presiune; peretele are o secțiune parabolică, pentru ca înălțimea de ridicare să fie proporțională cu rădăcina pătrată a diferenței de presiune, respectiv proporțională cu debitul. Aparatul funcționează pentru presiuni până la 30 kgf/cm², cu diferența de presiune de 1 346 mm col. Hg, și cu precizia de ± 3%. La punerea în funcțiune, se evacuează tot aerul de sub clopot.

Debitmetrele cu balanțe inelare au o construcție simplă, care permite extragerea ușoară a rădăcinii pătrate, ceeace ușurează înregistrarea indicațiilor, integrarea și transmiterea la distanță. Cu aceste aparate se poate schimba ușor limita de măsurare, prin înlocuirea greutăților. Desavantajele aparatului constau în : *a*) o mare sensibilitate la montare; *b*) erori în măsurare, datorită arcuirii tuburilor spirale; *c*) acul indicator se așează încet la valoarea măsurată. Dispozitivele de extragere a rădăcinii pătrate sunt de trei tipuri : clichet parabolic în planul inelului, clichet parabolic montat pe suprafața laterală

a inelului și prinderea greutății de echilibrare, cu posibilitatea modificării momentului acesteia. Se alege sistemul din care rezultă un unghi al scării cât mai mare și diviziuni cât mai uniforme. Balanțele inelare, confecționate din țeavă de oțel și umplute cu mercur, servesc la măsurarea debitelor în presiune de regim până la 32 kgf/cm², cu diferențe de presiune dela 36 la 200 mm col. Hg. Pentru presiuni de regim de 0,5 kgf/cm² și la o diferență de presiune de 25—144 mm col. apă, debitmetrele cu balanță inelară se fac din cupru.

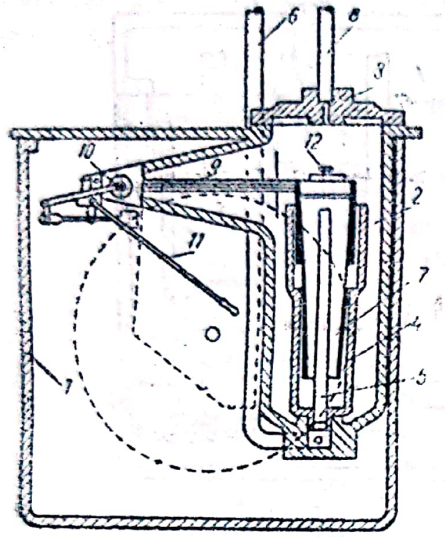


Fig. 35. Debitmetru cu clopot :
1 — carcasa aparatului; *2* — corpul aparatului pentru măsurarea debitului; *3* — capac; *4* — pahar cu mercur; *5* — tubul presiunii plus; *6* — tubul care conduce presiunea; *7* — clopot; *8* — tubul presiunii minus; *9* — furca de care este suspendat clopotul; *10* — ax de suspensie; *11* — peniță de înregistrare; *12* — dop.

La presiuni joase de regim, inelul are secțiuni dreptunghiulare și se umple cu apă având 1% formalină, pentru a nu se altera. În timpul iernii se lucrează cu un amestec de 3% alcool, 7% glicerină și 90% apă distilată, care îngheață la —6 °C.

Transmițătoarele la distanță sunt de tipul transmițătoarelor ohmice, Geiger sau electrodinamice.

Erorile debitmetrelor cu balanță inelară sunt de ± 1%, dacă debitul nu variază mai mult decât 1 : 7. Partea inițială a scării nu se utilizează, deoarece are gradul de precizie foarte mic. Balanțele inelare trebue fabricate, echilibrate și reglate precis. La montare se va asigura imobilitatea absolută a instalației, deoarece devierile față de poziția orizontală influențează precizia.

Debitmetrele cu diferență de presiune constantă și cu secțiune variabilă au fost construite pornind dela formula debitului :

$$Q = \alpha A \sqrt{\Delta p},$$

în care :

Q este debitul;
α — coeficientul de debit;
A — secțiunea de scurgere;
Δp — căderea de presiune.

Modificarea secțiunii este mai avantajoasă decât modificarea diferenței de presiune, deoarece debitul variază liniar cu secțiunea și aparatul va avea o scală uniformă, fără dispozitiv pentru extragerea rădăcinii pătrate. Aparatele se compun dintr'un plutitor care, mișcându-se, deschide orificiul de admisie. Forța care acționează asupra plutitorului este datorită diferenței de presiuni pe cele două fețe ale plutitorului, iar forța de echilibrare este însăși greutatea plutitorului. Se construesc aparate cu orificiu dreptunghiular, aparate cu orificiu inelar și aparate cu plutitor liber (rotametre).

Debitmetrul Tizpribor, cu orificiu dreptunghiular (fig. 36) se adaptează la anumite limite de măsurare, prin adăugirea greutăților suplimentare pe tija pistonului sau prin înlocuirea bucșelor la orificiul de ieșire. Cu aceste metode, limitele de măsurare variază între 200 și 8 150 l/h, la o cursă a pistonului de 30,5 mm. Diferența de presiune este de 728 mm col. apă. Aparatul nu are dispozitive de etanșare și nu se umple cu lichid. Având dimensiuni mici, el poate fi montat direct pe conductă și poate măsura debite reduse, de 3,5 l/min, chiar pentru lichide vâscoase sau corozive. Înaintea debitmetrului se păstrează o porțiune dreaptă a conductei și se montează un filtru pentru reținerea suspensiilor. Orificiul dreptunghiular asigură o scală uniformă.

Debitmetrele cu canal inelar (fig. 37) au o duză de bronz, șlefuită parabolic, în care se deplasează un piston care închide secțiunea inelară proporțional cu debitul de fluid. Aparatul se construește pentru debite de 4—130 m³/h

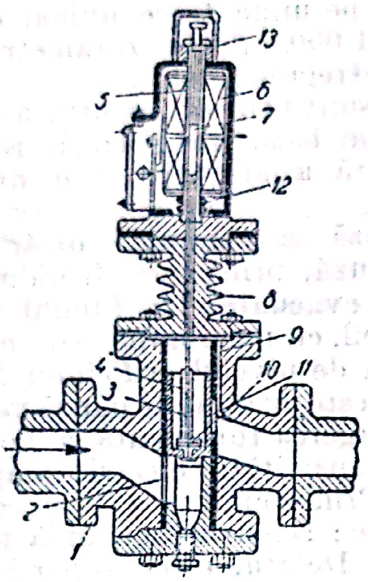


Fig. 36. Schema aparatului de măsură a debitului cu variația uniformă a presiunii, cu transmițător electric, Tizpribor:

1 — corp de fontă instalat pe conductă; *2* — orificiu de intrare al bucșei *9*; *3* — tija pistonului; *4* — piston care se mișcă în interiorul bucșei *9*; *5* — tub de separație nemagnetic; *6* — bobină de inducție; *7* — plutitor fixat pe tija *3*; *8* — aripioare de răcire (respectiv de încălzire); *9* — bucșă cu două orificii; *10* — capul pistonului; *11* — orificiu de ieșire al bucșei *9*; *12* — arc; *13* — bucșă care servește la reglarea poziției și la instalarea la zero a bobinei de inducție *6*.

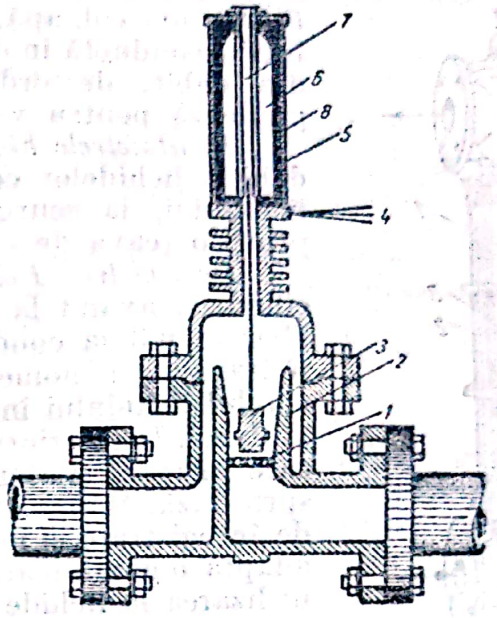


Fig. 37. Aparat pentru măsurarea debitului cu trecere inelară și cu presiune constantă:

1 — reperul poziției zero; *2* — gâtul secțiunii variabile; *3* — plutitor; *4* — ieșirea conductorilor spre aparatul secund; *5* — tub nemagnetic; *6* — bobină de inducție; *7* — miez; *8* — carcasă.

diferența de presiune în aparat este de 400—1 000 mm col. apă. Înainte și după aparatul de măsură se lasă porțiuni drepte de conductă. Se folosesc aparate indicatoare, înregistratoare, și pentru transmiterea la distanță a indicațiilor.

Rotametrele (fig. 38) sunt aparate cu plutitor liber, constituite dintr'un tub vertical de sticlă, de formă ușor conică *1*, în care se mișcă liber plutitorul *2*. Plutitorul conic are, la partea superioară, un inel *3*, cu un diametru mai mare, în care sunt tăiate șanțuri sub un unghi calculat față de generatoare. Curentul de gaz, trecând prin aparat, ridică plutitorul, mărește secțiunea inelară dintre corpul plutitorului și perete, și dă o forță ascensională care echilibrează greutatea plutitorului. Scara aparatului este gravată pe tubul de sticlă; tăieturile oblice silesc plutitorul să se rotească în jurul axului vertical, pentru a se evita atingerea de pereții acestuia. Rotația plutitorului mărește sensibilitatea și dovedește că în aparat nu sunt frecări. Practic, rotametrele se gradează experimental pentru fiecare fluid, la o anumită temperatură și presiune, și se corectează în funcție de variația densității substanței. Rotametrele sunt aparate stabile și precise și se confecționează pentru debite dela 0,05 l/h până la 10 000 m³/h. Desavantajele

rotametrului constau în faptul că el nu permite înregistrarea și transmiterea la distanță a indicațiilor și servește numai pentru fluide transparente sau de culoare deschisă. Rotametrul cu indicator magnetic permite transmiterea la distanță. Căderea de presiune în rotametru este de 5—50 mm col. apă. La debite mari rotametrul se montează într'o conductă în derivație, pe unde trece numai o parte din debit, de ordinul 1 : 1 000. Scala rotametrului se gradează pentru valoarea întregului debit.

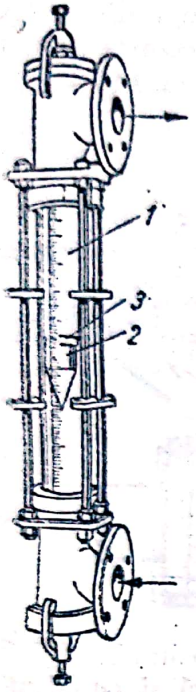


Fig. 38. Rotametru.

Debitmetrele hidrostatice sunt utilizate pentru a măsura debitul lichidelor corozive, pe baza înregistrării remuului lichidului, la scurgerea liberă a acestuia prin duză sau printr'o țeavă de evacuare.

Debitmetrul Ecart cu duză se compune dintr'un vas cilindric, având la fund o duză, prin care lichidul curge liber în pâlnia conductei de evacuare. La fundul vasului se leagă un manometru sensibil, cu membrană, care măsoară nivelul lichidului în vas, față de nivelul orificiului de ieșire al duzei. In interiorul vasului este un strat de pânză metalică, care filtrează și atenuează curgerea turbulentă a lichidului spre duză. Manometrul are transmițător electric la aparatul de înregistrare și integrare. Prin schimbarea duzei se poate adapta o gamă mare de debite; construcția simplă permite utilizarea la lichide corozive. Debitul este proporțional cu rădăcina pătrată a înălțimii coloanei de lichid deasupra duzei și, deaceea, pentru planimetrare, se introduce un dispozitiv de extragere a rădăcinii pătrate. Eroarea de măsurare este de $\pm$ 2,5%. Aparatul nu poate fi legat la conducte sub presiune și nu poate fi folosit pentru lichide oxidabile sau ușor volatile.

Acidometrul Șișelov (fig. 39) este un vas cilindric de plumb, cu fund plat, având la marginea de jos o cameră inelară la care se monează un manometru sensibil. Evacuarea lichidului se face printr'un orificiu rotund, așezat pe fundul vasului; în vas se stabilește un anumit nivel de lichid, a cărui presiune comprimă aerul din camera inelară și acționează asupra manometrului. Indicațiile sunt o funcție pătratică; măsurarea depinde de presiunea atmosferică și de greutatea specifică a lichidului. Eroarea de măsurare este de $\pm$ 5%. Aparatul trebue etalonat experimental, deoarece coeficienții de curgere ai lichidului prin orificiu nu sunt cunoscuți cu precizie. Tipuri mai perfecționate ale acestui aparat permit umplerea vasului de măsură până sus; în acest moment intră automat în funcțiune un sifon, prin care lichidul trece în rezervorul care are orificiul la fund. Un aparat înregistrator stabilește numărul de goluri ale vasului de măsură; principiul curgerii libere este

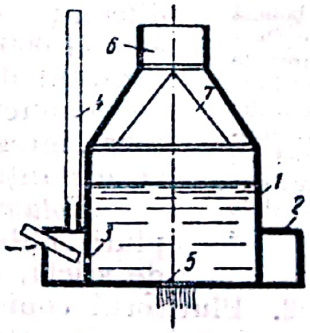


Fig. 39. Acidometrul Șișelov:
1 — vas de plumb; *2* — cameră inelară; *3* — orificiu de legătură; *4* — tub manometric; *5* — orificiu de scurgere; *6* — racord de intrare; *7* — pâlnie.

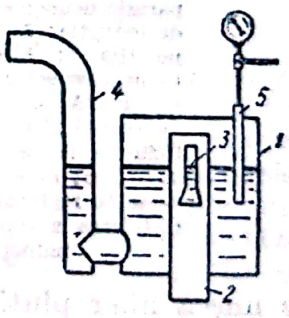


Fig. 40. Acidometrul UGIPH:
1 — vasul acidometrului; *2* — tub de scurgere; *3* — orificiu de scurgere; *4* — tub de aducție; *5* — nivelă pneumatică.

folosit numai pentru acționarea releului pneumatic care dă impulsul de funcționare întregului sistem.

Acidometrul UGIPH (fig. 40) se bazează pe evacuarea liberă a lichidului, printr'un orificiu în peretele vertical. Forma orificiului corectează dependența pătratică a debitului de înălțimea nivelului.

LA GAZE

Afară de metodele de măsurare a debitelor prin strangularea curentului de gaze în conducte, debitele de gaze se măsoară simplu și precis cu ajutorul gazometrelor, stabilind în timp gradul lor de umplere, în funcție de înălțimea de ridicare a clopotului sau a pistonului. Simultan se determină temperatura gazului pe conductă și în gazometru, în cel puțin trei puncte diferite. Se măsoară deasemenea, presiunea gazului pe conductă și se stabilește densitatea lui.

Contoarele cu gaz se împart în contoare umede și uscate. In industrie se folosesc contoarele umede, iar pentru uz casnic se folosesc contoarele uscate.

1. Contoare umede

Contoarele umede măsoară și numără continuu porțiuni de gaz, egale în volum, care trec prin aparat. Intr'o manta cilindrică, plină până la ax cu un lichid obturator, se învârtește un tambur concentric, împărțit, prin pereți

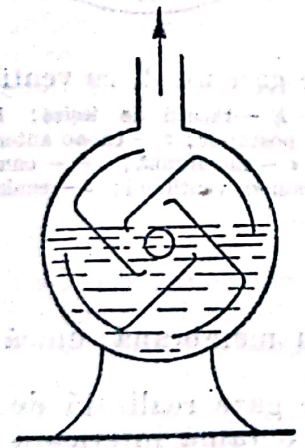


Fig. 41. Schema unui contor de gaze umede.

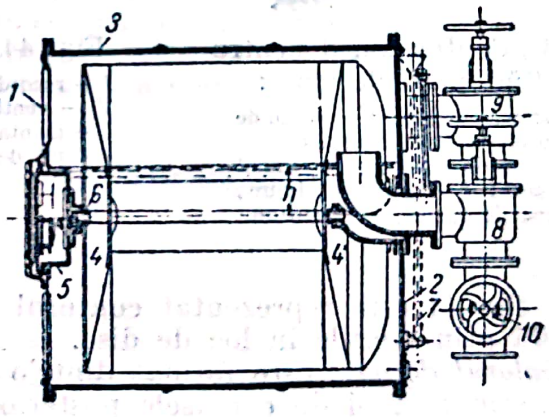


Fig. 42. Secțiune printr'un contor umed de gaze:

1 — capac anterior; *2* — capac posterior; *3* — carcasă; *4*, și *4'* — lagăre; *5* — cutia contorului; *6* — transmisie intermediară; *7* — sticlă de nivel; *8* — ventil de intrare; *9* — ventil de ieșire; *10* — nivel mediu al lichidului de obturație.

radiali, în camere. Gazul umple fiecare cameră cu un anumit volum și provoacă rotirea tamburului. Gradul de precizie depinde de menținerea lichidului de obturație la nivel constant. Contoarele sunt înzestrate cu manometre pe conductele de intrare și de ieșire, și cu manometru diferențial care determină căderea de presiune în aparat. Tamburul contorului execută maximum 120 rot/h, la capacități de 15 m³. Când capacitatea tamburului crește, turația scade. Lichidul de obturație este apa, conținând sau nu clorură de magneziu și glicerină, când există pericol de îngheț. Se poate întrebuința și uleiul de transformator sau ulei special, însă pierderile de presiune cresc.

In fig. 41 este reprezentată schema de funcționare, iar în fig. 42, o secțiune printr'un contor de gaze, umed.

In fig. 43 este reprezentat un contor umed, pentru cantități mari de gaze.

Inv. 18913

2. Contoare uscate

Contoarele uscate sunt folosite la măsurarea debitelor gazelor neutre sau slab active, care nu se dizolvă în lichidul de obturație și nu atacă materialul din care este fabricat gazometrul. Capacitatea contoarelor de gaz este de 30—10 000 m³/h.

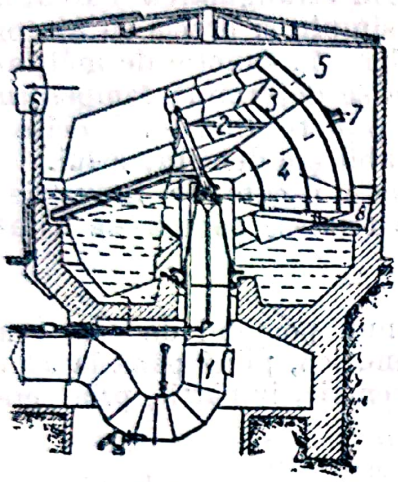
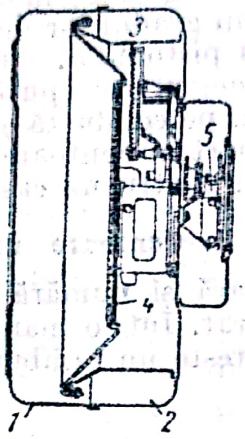


Fig. 43. Contor umed pentru cantități mari de gaze:
1 — intrarea gazelor; *2* — spațiu de distribuție; *3* — canale de aducție; *4* — camera de măsură; *5* — canal de scurgere; *6* — racord de ieșire; *7* — prag de oprire; *8* — centură.



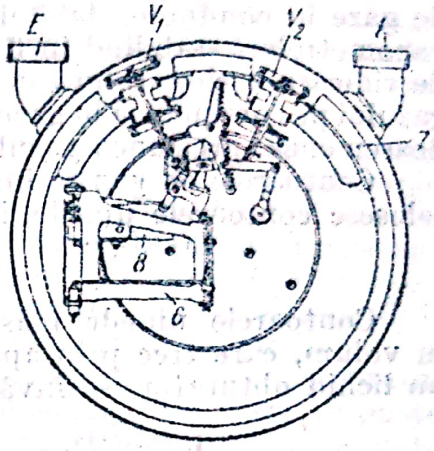


Fig. 44. Contor de gaze uscat, cu ventile:
I — racord de intrare; *E* — racord de ieșire; V_1 și V_2 — ventile; *1* — capac posterior; *2* — capac anterior; *3* — manta interioară; *4* — membrană; *5* — contor; *6* — brat de pârghie; *7* — camera ventilului; *8* — regulator.

In fig. 44 este reprezentat contorul de gaze cu membrană unică și cu comandă prin ventile în loc de disc.

Contorul de gaze este format dintr'o cameră de gaze realizată de carcasele anterioare *2* și de carcasele posterioare *1*. De o ramă interioară *3* este prinsă o membrană *4*; aceasta acționează contorul *5*, printr'un sistem de pârghii *6*, care se găsește în camera de gaze. Instalațiile de schimbare sunt înafara camerei de gaze și se bazează pe ventile, care prezintă avantajul că permit o schimbare instantanee, datorită acțiunii unui arc spiral basculant. In timpul deplasării membranei, arcul spiral basculant este strâns, iar la punctul mort al membranei intră în funcțiune mecanismul de declanșare, astfel încât energia acumulată în ea provoacă schimbarea ventilelor.

Gazul al cărui debit se stabilește, intră prin conducta *I* și iese prin conducta *E*, sub acțiunea ventilelor V_1 și V_2, montate în camera *7*.

Contorul de gaze uscat are o precizie similară cu aceea a contoarelor de gaze cu membrană multiplă și o rezistență interioară care variază între 1 și 10 mm col. apă.

Gazometrul cu palete se bazează pe principiul anemometrului; curentul de gaz, după ce a fost trecut printr'o sită de filtrare, acționează rotorul cu palete. Debitul măsurat este de 20—20 000 m³/h, cu o eroare de $\pm 3\%$. Debitul minim este de 1/8 din debitul normal; precizia scade la $\pm 5\%$. Gazometrul cu palete poate fi utilizat la gaze sub presiune, până la 10 kgf/cm².

MĂSURAREA TEMPERATURILOR

Aparatele care măsoară temperaturi până la +550°C se numesc termometre, iar cele care măsoară temperaturi mai înalte se numesc pirometre.

Măsurarea temperaturii se face prin măsurarea variației unei proprietăți fizice care depinde de temperatură și care se pretează la măsurare.

Scala de temperatură este fixată printr'o serie de puncte principale de reper. In anul 1933 s'a adoptat o scală convențională internațională, care are drept puncte principale de reper temperatura de echilibru dintre ghiață și aerul saturat cu apă și temperatura de echilibru dintre apă și vaporii săi saturanți. Scala internațională este determinată la 760 mm col. Hg și la o accelerație pământească egală cu 980,655 cm/s².

Afară de scala internațională se mai cunoaște o scală absolută de temperaturi (a lui Kelvin), trasată pe baza celei de a doua legi a termodinamicei și caracterizată prin faptul că indicațiile termometrului nu depind de proprietățile fizice ale corpului folosit pentru măsurarea temperaturii. Scala temperaturilor absolute se apropie mult de scala termometrului cu hidrogen sau cu heliu.

Conferința internațională din 1927 a stabilit șase puncte principale de reper ale scalei internaționale, cuprinse între −183 și +1 063°C.

Termometrele tehnice trebue să determine valoarea temperaturii rapid, fără măsuri speciale de precauție și cu o precizie suficientă. Se vor alege termometrele cu construcția cea mai simplă, cu dimensiunile cele mai reduse, cu sensibilitatea și precizia suficientă, cu vizibilitatea indicațiilor și posibilitatea de montare într'un loc de observație comod.

TERMOMETRE DILATOMETRICE

Termometrele dilatometrice se bazează pe principiul schimbării dimensiunilor corpurilor solide sau lichide, la variația temperaturii.

Termometrele bazate pe dilatarea corpurilor solide sunt folosite în aparatele de măsură pentru reglarea sau compensarea temperaturii și se bazează pe dilatarea liniară a două corpuri cu coeficienți de dilatare diferiți. Se alege, deobicei, cuprul ca metal cu coeficient de dilatație mare și invarul ca metal cu coeficient de dilatație mic. Aparatul se construește, fie sub formă de tub, fie sub formă de spirală plată, la care stratul interior este confecționat din metalul cu coeficient de dilatație mare.

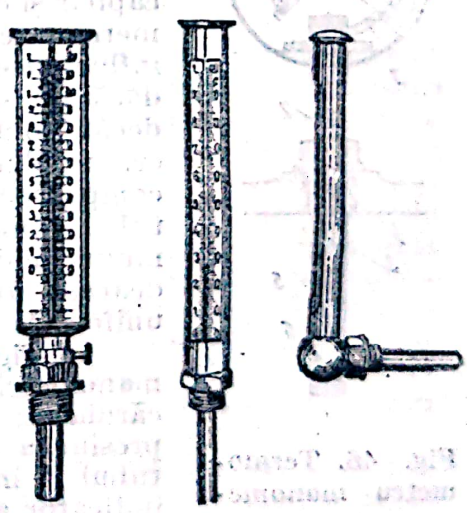


Fig. 45. Termometre tehnice.

Termometrele cu lichid măsoară temperatura pe baza diferenței dintre coeficientul de dilatație al lichidului și coeficientul de dilatație al materialului din care este fabricat recipientul. In forma cea mai simplă, termometrul cu lichid este format dintr'un rezervor prelungit în tub capilar. Rezervorul se umple cu lichidul care se dilată. Temperatura este indicată prin diviziuni, pe tub. Lichidul folosit este pentanul (între −180 și +20°C), alcoolul (între −70 și +120°C) și mercurul (între −39 și +750°C). Termometrul de sticlă, cu mercur, este cel mai utilizat,

deoarece mercurul nu udă sticla, nu se oxidează, se obține în stare pură, are un mare interval între punctul de topire și cel de fierbere și are un coeficient de dilatație practic constant. Limita inferioară de măsurare este punctul de solidificare, iar limita superioară corespunde temperaturii de înmuiere a cuarțului. Pentru măsurări de temperatură peste +357°C, spațiul de deasupra mercurului se umple cu azot, la presiunea de 25 kgf/cm², iar peste 550°C, termometrul se face din cuarț topit și presiunea gazului în el crește la 60 kgf/cm².

Termometrele tehnice (fig. 45) au rezervoare de dimensiuni mari și capilara cu diametrul mare, pentru ca diviziunile și coloana de mercur să fie vizibile. Elementele de sticlă se așează într'o montură de metal, înzestrată cu flanșe sau cu niplu filetat, pentru fixarea termometrului. Pentru a se menține sensibilitatea, se umple spațiul dintre montură și rezervor cu ulei, pentru măsurări până la 200°C, cu mercur până la 300°C și cu pilitură de fier până la 750°C. Termometrele de sticlă cu mercur sunt simple, ieftine și au precizia de ±1%. Indicațiile nu se pot înregistra și nu se pot transmite la distanță. Termometrele cu alcool au precizia de ± 2,5%.

TERMOMETRE MANOMETRICE

Termometrele manometrice măsoară temperatura prin înregistrarea variației presiunii lichidului sau a vaporilor acestuia, când se schimbă temperatura. In industrie se folosesc termometre cu lichid, termometre cu vapori și termometre cu gaz. Termometrele manometrice permit înregistrarea indicațiilor, partea indicatoare putând fi montată la o distanță oarecare de punctul de măsurare. Indicarea se face cu ajutorul unui ac care se mișcă pe o scală; citirea este deci ușoară și simplă. Aparatul se poate construi din metal. Termometrele manometrice cu lichid sunt umplute cu alcool metilic (între −164 și +150°C), cu xilen (între −40 și +400°C) sau cu mercur (între −38 și +550°C). Pentru alcool metilic și xilen, balonul, tubul capilar și capsula manometrică se fac din alamă, iar pentru mercur se fac din oțel. Indicațiile termometrului sunt influențate de temperatura tubului capilar de legătură, dacă nu se ia volumul balonului de câteva ori mai mare decât volumul tubului capilar. Se poate înlătura această eroare, dacă termometrul are două tuburi capilare, care compensează prin modificarea temperaturii lichidului în tubul capilar principal, deplasarea acului. Variația volumului lichidului este liniară, în funcție de temperatură, și deaceea termometrele manometrice cu lichid au scală uniformă.

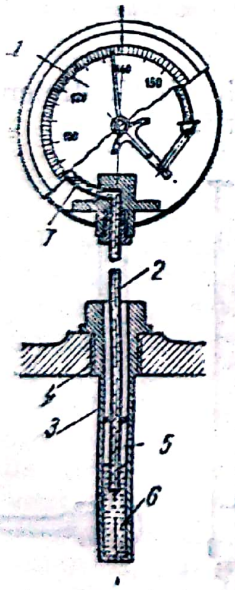


Fig. 46. Termometru manometric.

In fig. 46 este reprezentată schema termometrului manometric. In rezervorul *3* este închis lichidul *6*, deasupra căruia este spațiul de vapori *5*. Sub influența temperaturii, presiunea din sistem crește și lichidul este împins, prin tubul *2*, în arcul manometric *7*, care face să se miște acul indicator al manometrului *1*, pe a cărui scală se citește temperatura. Aparatul este fixat prin montura *4*.

Termometrele cu vapori au balonul umplut parțial cu lichid, iar în restul spațiului se găsesc vaporii saturanți ai lichidului. Balonul se umple cu o cantitate suficient de mare de lichid, pentru ca, la temperatura maximă de măsurare, balonul să conțină încă lichid neevaporat. Lichidele cele mai folosite pentru umplere sunt: clorura de etil (între 0 și +65 °C),

clorura de metil (între 0 și +110°C), bioxidul de sulf (între 0 și +120°C), eterul etilic (între 0 și +150°C), alcoolul etilic (între 0 și +200°C). Indicațiile termometrelor umplute cu vapori nu depind de temperatura tubului capilar și, deci, dispozitivele de compensare nu sunt necesare. Diviziunile scale nu sunt uniforme, deoarece presiunea vaporilor saturanți din balonul termometrului nu variază liniar cu temperatura.

Termometrul cu gaz (fig. 47) se compune dintr'un vas *1*, un tub capilar *2* și un tub *3*, în formă de U, al cărui braț scurt este legat cu tubul capilar *2*; brațul lung este închis. Partea de jos a tubului *3* se racordează, în *4*, cu rezervorul *6*, prin intermediul unui furtun de cauciuc *5*, cu pereții groși.

Tubul în formă de U și rezervorul sunt umplute cu mercur. Tubul capilar *2* este marcat cu litera *m* în locul unde comunică cu tubul în formă de U.

In vasul *1* se află un gaz: hidrogen, heliu, azot sau aer. Cu ajutorul vasului *6* se aduce mercurul în punctul *m*; după înălțimea coloanei de mercur se determină presiunea inițială a gazului în *1*. Se introduce apoi vasul *1* în ghiață care se topește, apoi în apă care fierbe, notând de fiecare dată nivelul în brațul lung al tubului *3*. Diferența dintre cele două nivele se împarte în 100 de părți egale, fiecare reprezentând un grad.

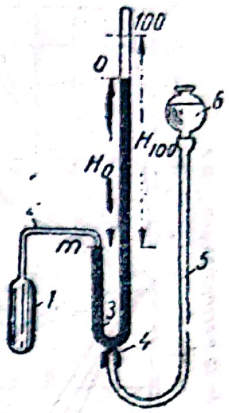


Fig. 47. Termometru cu gaz.

Cu aceste termometre se pot face măsurări între temperatura critică a gazului și temperatura la care rezistă materialul termometrului (+550°C). Scala termometrului este uniformă, deoarece presiunea gazului variază liniar cu temperatura. Termometrele cu gaz sunt aparate precise. Pentru măsurări de foarte mare precizie se fac corecții pentru devierea gazelor reale dela legea Boyle-Mariotte.

PIROMETRE TERMOELECTRICE

Pirometrele termoelectrice se bazează pe constatarea că într'un circuit închis, compus din două metale diferite, sudate la capete, una dintre suduri fiind încălzită iar cealaltă fiind rece, se produc forțe electromotoare din a căror valoare rezultă temperatura punctului de sudură încălzit. Legarea unui al treilea conductor la una dintre ramurile termocuplului nu modifică forța electromotoare, dacă temperaturile, la ambele capete ale celui de al treilea conductor, sunt identice. Pentru fiecare termocuplu s'a trasat, experimental, o curbă caracteristică. Drept metal etalon normal a fost luată platina; cunoscând caracteristicele a două alte metale, în cuplu cu metalul normal (fig. 48), se pot constitui, prin sumă algebrică, caracteristicele acestor metale. Termocuplul se gradează pentru anumite temperaturi constante ale sudurii reci, și, în cazul când, în funcționare de regim, această temperatură nu mai coincide, trebue să se facă corecții.

Termocuplurile trebue să fie stabile la temperaturi înalte, să aibă proprietăți termoelectrice constante și o mare forță electromotoare când se încălzește punctul de sudură. Dependența dintre forța electromotoare și temperatură trebue să fie exactă și simplă. Termocuplul trebue să aibă un volum mic și o rezistență termică mică.

Termocuplurile folosite în practică nu îndeplinesc aceste condiții și, deaceea, se etalonează fiecare termocuplu în parte. Electrozii pozitivi se fac din cupru, fier, crom-nichel, cromel, platină și din rodiu, iar electrozii negativi se fac

din constantan, nichel, alumel, platină sau din aliaj 60% aur, 30% paladiu și 10% platină. Cuprul poate fi folosit pentru a măsura temperaturi maxime de 500°C, fierul de 600°C, constantanul de 800°C, crom-nichelul de 1 100°C, platina de 1 500°C.

Cuplul platină-platină rodiu are o forță electromotoare care se exprimă, în funcție de temperatură, printr'o relație parabolică. Celelalte cupluri au o dependență funcțională complexă față de temperatură. Termocuplurile sunt făcute din două sârme lipite și izolate între ele. Diametrul sârmei pentru metale prețioase este de 0,3—0,5 mm, iar pentru metalele neprețioase, de 1—3 mm, pentru a da soliditate și durabilitate. Există termocupluri de construcție specială, pentru măsurarea temperaturilor la suprafață.

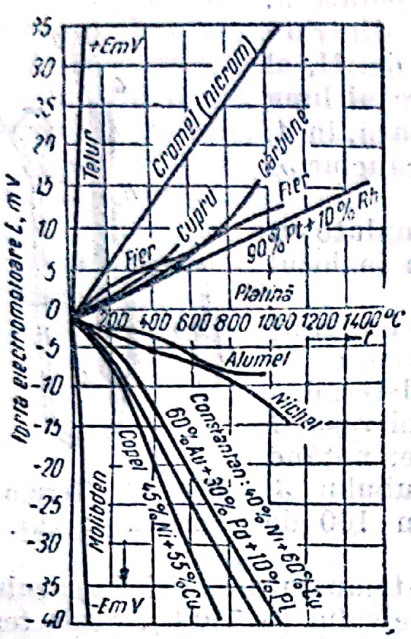


Fig. 48. Raportul forței electromotoare între diferiți electrozi în cuplu cu platină pură, la temperatura de 0°C a capetelor libere.

Termocuplurile industriale sunt cupru-copel, cu temperatura lipiturii la cald de 100°C și temperatura lipiturii la rece de 0°C; ele pot fi folosite pentru măsurarea temperaturilor până la 500°C. Termocuplul fier-constantan este utilizat pentru temperaturi până la 800°C și dă o forță electromotoare de circa 6 mV pentru fiecare 100°C. Termocuplul cromel-alumel este utilizat pentru temperaturi până la 1 100°C.

Termocuplul platină-platină cu 10% rodiu este utilizat până la 1 200°C, când platina cristalizează și rezistența mecanică scade. El rezistă bine în medii oxidante, dar se distruge în medii reducătoare sau în vapori de metale. Termocuplul poate funcționa până la 1 600°C și dă o forță electromotoare de circa 1 mV pentru fiecare 100°C.

Termocuplurile sunt folosite pentru a măsura temperaturi mai înalte decât 550°C; ele trebue protejate contra acțiunii mecanice sau chimice a mediului. Armătura termocuplurilor trebue să fie impermeabilă pentru gaze, bună conducătoare de căldură, rezistentă la variații brusce de temperatură, rezistentă din punct de vedere mecanic, refractară la căldură, și, în sfârșit, nu trebue să emane, la temperatura de regim, gaze sau vapori care să acționeze asupra electrozilor. Invelișurile de protecție se fac din cupru, până la 500°C, oxidarea fiind micșorată prin nichelare sau cromare. Pentru temperaturi până la 700°C se folosesc tuburi de oțel trase; până la 900°C, tuburi de oțel calorizate, dacă mediul este oxidant; până la 1 200°C, tuburi de oțel cu un mare conținut în crom, dacă mediul este oxidant sau are gaze sulfuroase; pentru clor sau acid clorhidric, chiar până la 600°C, tuburi de oțel emailat; până la 1 500°C, tuburi de cuarț topit, care au rezistență mecanică și sunt refractare, dar, la temperaturi mai înalte decât 1 000°C, devin permeabile pentru hidrogen și metan, iar bioxidul de siliciu este redus la siliciu, ai cărui vapori distrug electrozii de platină. Tuburile de cuarț nu rezistă la acțiunea vaporilor alcalini sau la oxizii metalelor grele; la încălzire peste 1 050°C își pierd rezistența mecanică. Până la 1 400°C se utilizează tuburi de porțelan dur (26% Al_2O_3), dacă ele nu sunt în contact cu asbest sau cu oxizi de fier, cu care porțelanul formează compoziții ușor fuzibile, și dacă încălzirea și răcirea se fac foarte lent. Până la 1 500°C se folosesc tuburi de oxid de aluminiu (95% Al_2O_3), care rezistă și

la acidul clorhidric, dar nu rezistă la oxizii topiți ai metalelor și sunt permeabile față de gaze. Până la 1 500°C se pot utiliza tuburi de șamotă; acestea sunt poroase, nu rezistă la acizi și sunt nestabile față de acțiunea bioxidului de siliciu și a oxidului de carbon. Până la 2 000°C se folosesc tuburi de carborund, însă fără termocupluri de platină, deoarece, peste 1 200°C, carbonul

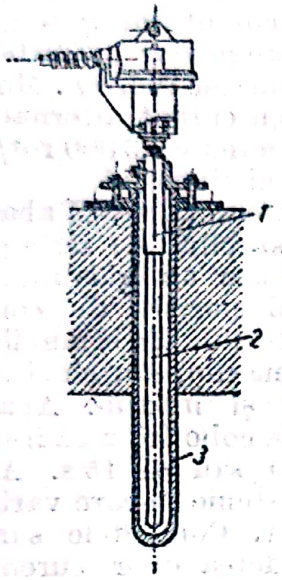


Fig. 49. Termoelement montat în poziție verticală: 1 — armătură de oțel; 2 — tub ceramic; 3 — tub refractar.

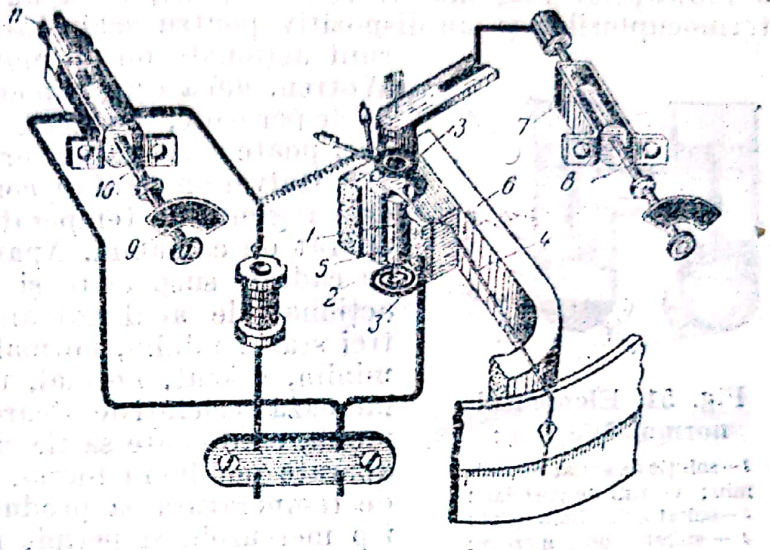


Fig 50. Schema de construcție a milivoltmetrului P.G.U.

1 — cadru; 2 — vârfurile cadrului; 3 — arcuri; 4 — ac; 5 — miez; 6 — magnet permanent; 7 — corector; 8, 10 — șurub; 9 — piedică.

arde încet, degajând oxid de carbon. Se pot utiliza și tuburi de grafit care, deasemenea, degajă oxid de carbon; acestea sunt atacate de oxizii de fier și de bioxidul de siliciu. La temperaturi înalte este preferabil să se monteze termocuplurile vertical (fig. 49), deoarece rezistența mecanică a armăturii scade și ele se îndoaie sub greutatea proprie.

Forța electromotoare se măsoară cu galvanometre sau cu potențiometre. Galvanometrul electromagnetic se bazează pe acțiunea reciprocă dintre un câmp magnetic permanent și un cadru mobil prin care trece curentul electric. Asupra cadrului mobil acționează o forță care îl face să se rotească, iar deplasarea cadrului este proporțională cu intensitatea curentului. Constanta de proporționalitate depinde de modulul de elasticitate și de dimensiunile geometrice ale arcului. Se stabilește un echilibru între momentul electromagnetic și momentul elastic al unui arc. Temperatura este indicată pe scala galvanometrului, împărțită în grade de temperatură sau în milivolți. Pentru a putea diviza scala în grade de temperatură, trebue cunoscute caracteristicele termocuplului și rezistențele circuitului exterior.

In fig. 50 este reprezentată schema de construcție a unui milivoltmetru sovietic, compus din cadrul *1*, care se poate roti în spațiul format de miezul *5* și de statorii polari ai magnetului permanent *6*. Vârfurile *2* ale cadrului se sprijină pe suporturi de agat, fixate în miezul *5*. Două arcuri mici *3* creează momente de reacțiune care echilibrează momentul de rotație datorit acțiunii curentului care trece prin cadrul *1* și prin câmpul magnetic. Prin rotirea șurubului *8*, al corectorului *7*, se schimbă unghiul de răsucirea arcurilor *3*, iar

acul *4* ajunge în dreptul gradației scalei corespunzătoare capetelor libere ale termocuplului. Piedica *9* servește la închiderea circuitului cadrului *1*, la mutarea aparatului. Pentru a opri sistemul mobil, se răsucește șurubul *10*, până când contactul *11* se închide. Precizia aparatului este de $\pm 1{,}5\%$ față de limita maximă a scale.

Galvanometrele înregistratoare pot servi pentru înregistrarea simultană a indicațiilor mai multor termocupluri, dacă au un comutator automat al termocuplurilor și un dispozitiv pentru schimbarea panglicilor colorate; ele sunt acționate de un motor sincron Worren. Motorul Worren, dacă este alimentat cu curent alternativ de 50 de perioade, se rotește totdeauna cu 3 000 rot/min; deci poate servi ca măsurător al timpului.

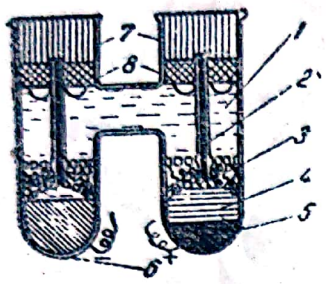


Fig. 51. Elementul normal Weston:
1 — soluție de sulfat de cadmiu; *2* — tub de porțelan; *3* — sulfat de cadmiu solid; *4* — sulfat de mercur; *5* — mercur; *6* — amalgam de cadmiu; *7* — parafină (sau ceară); *8* — plută.

Galvanometrul de contact semnalizează abaterile dela regimul de temperatură stabilit sau servește ca aparat de comandă. Aparatul are un galvanometru cu cadran suspendat și un dispozitiv de contact, acționat de acul galvanometrului. El semnalizează trei stări: minim, normal și maxim, sau cinci stări: minim, scăzut, normal, urcat și maxim. Aparatul lucrează în cicluri de urcare și de coborîre a cadranului mobil, care poate să fie de 30 sau de 15 s. Aceste aparate pot lucra numai în sisteme în care variațiile de temperatură să produc lent. Contactele sunt de tip mercuroid și permit închiderea unor curenți de 5 A pentru 500 W.

Potențiometrele măsoară forțele electromotoare, prin comparație cu forțele electromotoare provenite dintr'o sursă auxiliară de curent. Termocuplul se montează în circuitul potențiometrului astfel, încât forța lui electromotoare să se opună forței electromotoare a bateriei; cu ajutorul unui cursor, care se deplasează pe o rezistență, se aduce acul galvanometrului la zero când curentul nu trece prin termocuplu. Ulterior, în timpul funcționării, acul galvanometrului deviază și, sub acțiunea reostatului, este readus la zero, iar pe scala acestuia se citește, în milivolți, forța electromotoare a termocuplului. Elementele galvanice care produc o forță electromotoare constantă sunt elementele Weston (fig. 51). Gradul de precizie al metodelor potențiometrice este de 0,01 mV. S'au construit potențiometre automate înregistratoare și cu acțiune la distanță.

Pirometrele termoelectrice se montează în locuri cu temperatură constantă, ferite de acțiunea radiantă a unor piese încălzite. Aparatele trebue protejate de șocuri, praf, gaze sau vapori corozivi, mase metalice, magneți, cauze care influențează câmpul magnetic al galvanometrului; deaceea, ele sunt înzestrate cu ecrane de protecție. Galvanometrele se montează pe același tablou, dacă au ecrane de protecție, sau la distanța de 500 mm unul de altul. Lipitura rece este menținută la temperatură constantă prin fire de compensație sau prin termostate.

Firele de compensație îndepărtează lipitura rece de locul cu temperatură înaltă; ele se confecționează din metale obișnuite care nu produc efect termoelectric cu electrozii termocuplului. După ce cablurile de compensație au ajuns într'un punct unde temperatura variază foarte puțin, aparatele de măsură se cuplează cu cabluri de cupru.

Termostatele sunt cutii metalice cu pereți dubli, răcite cu apă curgătoare, sau cutii cu mare inerție termică. Se folosesc și cutii termostatice cu încălzire, deoarece valoarea absolută a temperaturii lipiturii reci nu are

importanţă, ea influenţând numai originea măsurării. Incălzirea automată este realizată printr'o rezistenţă electrică, cuplată la reţea cu ajutorul unui termoregulator bimetalic. Se poate utiliza, în locul termostatelor, şi temperatura constantă a stratului de pământ dela adâncimea de 5 m, unde temperatura anuală variază numai cu $\pm$ 2°C.

Galvanometrul nu măsoară forţe electromotoare, ci intensitatea curentului, şi, deaceea, la măsurări precise, rezistenţa circuitului exterior trebue să fie egală cu rezistenţa galvanometrului.

TERMOMETRE CU REZISTENŢĂ

Termometrele cu rezistenţă măsoară temperatura pe baza proprietăţii pe care o au conductorii metalici de a-şi modifica rezistenţa pe care o opun curentului electric, când temperatura conductorului variază. Rezistenţa conductorului creşte cu temperatura; funcţia care dă această dependenţă depinde de natura metalului şi de puritatea lui. Termometrele cu rezistenţă sunt precise, dar prezintă desavantajul că necesită o sursă de alimentare cu curent. Se folosesc termometre cu rezistenţă până la 500°C; ele indică, deobicei, temperatura medie a spaţiului în care este întinsă sârma. Platina este stabilă din punct de vedere fizic şi chimic la temperaturi înalte şi are un coeficient de temperatură mare; ea nu-şi schimbă rezistenţa la temperatura de etalonare şi nu prezintă variaţii brusce sau fenomene de histeresis. Cu platină se pot măsura temperaturi până la 1 000°C, deoarece, peste această temperatură, rezistenţa ei se modifică. Se mai utilizează, ca material de măsurare, cuprul, fierul, nichelul, cobaltul, pentru fiecare corespunzând, însă, domenii diferite de aplicaţii. In fig. 52 este reprezentat un element de rezistenţă al termometrului cu platină.

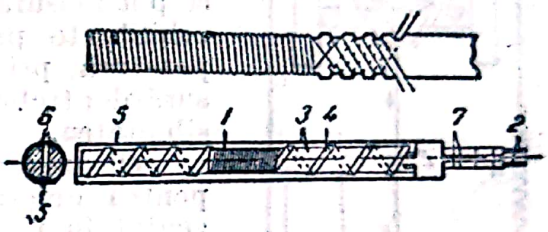


Fig. 52. Element de rezistenţă al unui termometru cu platină:
1 — placa de mică, cu margini dinţate; *2* — capete de ieşire, de argint; *3* — plăci de mică pentru izolaţie; *4* — panglică de argint pentru fixarea plăcilor de mică; *5* — tub de protecţie; *6* — rondele de aluminiu, care umplu partea liberă a tubului în ambele părţi ale elementului; *7* — izolatori de porţelan.

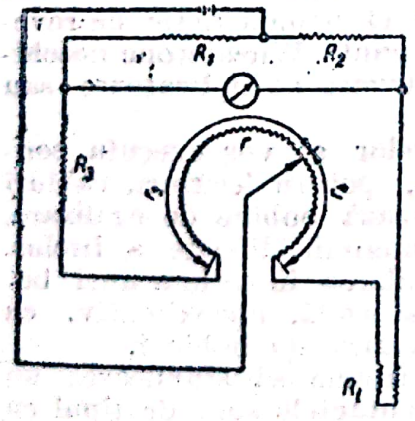


Fig. 53. Schema punţii de echilibru Wheatstone.

Cu termometrul cu rezistenţă, temperatura se măsoară prin determinarea rezistenţei cu ajutorul punţilor Wheastone, echilibrate sau neechilibrate, sau cu ohmmetre.

Variaţia rezistenţei de platină cu temperatura urmează o funcţie parabolică. Inainte de etalonare, sârma este tratată termic la 1 200°C, pentru ca rezistenţa şi coeficientul de temperatură să rămână constante. Grosimea sârmei este de 0,1—0,6 mm; ea se înfăşoară liber, fără întinderi. Trebue evitate vibraţiile în instalaţii; precizia este de $\pm$1,5%.

Termometrele cu rezistenţă de cupru servesc pentru măsurarea temperaturilor între — 50°C şi +150°C, cu precizia de $\pm$ 1,5%.

Puntea Wheatstone echilibrată (fig. 53) este formată din două rezistenţe constante, R_1 şi R_2, o rezistenţă variabilă r şi termometrul cu rezistenţă,

Scanned with OKEN Scanner

legat pe a patra latură a punții. Din relația existentă între aceste patru rezistențe, când acul galvanometrului montat pe diagonala punții este la diviziunea 0, și anume :

$$\frac{R_t + r_4}{R_3 + r_3} = \frac{R_2}{R_1},$$

în care R_t reprezintă rezistența termometrului cu rezistență, se deduce valoarea rezistenței care corespunde temperaturii la care se află termometrul cu rezistență. Dacă în locul rezistenței variabile se găsește o rezistență fixă, puntea nu mai este echilibrată : curentul trece prin galvanometru cu o intensitate care depinde de temperatura termometrului cu rezistență. Intensitatea curentului variază liniar cu rezistența, și astfel se pot măsura temperaturile. Galvanometrul punții neechilibrate poate fi adaptat la mai multe scale de temperatură, prin schimbarea rezistenței fixe. Limitele măsurărilor trebue să fie restrânse pentru a se menține sensibilitatea.

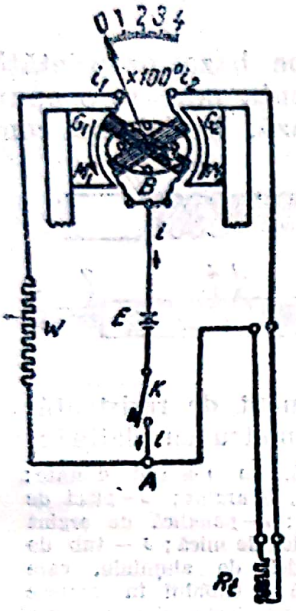


Fig. 54. Schema de construcție a unui logometru cu cadrele încrucișate :

E — acumulator ; *i* — curentul acumulatorului, care se împarte în curentul i_1, care trece prin rezistența constantă *W* și intră în înfășurarea G_1, și în curentul i_2, care trece prin termometrul cu rezistență R_t și intră în bobinajul G_2 ; *B* — punctul de întâlnire a curenților i_1 și i_2 ; M_1 — momentul provocat de i_1 ; M_2 — momentul provocat de i_2 ; *K* — întrerupător.

Ohmmetrele sau *logometrele* sunt aparate speciale pentru determinarea rezistențelor. Logometrul reprezentat în fig. 54 este un aparat electromagnetic, similar galvanometrului, având, ca sistem mobil, două bobine încrucișate care se rotesc în câmpul magnetic neuniform al unui magnet permanent. Curenții ce trec prin bobine, în sensuri contrare, produc două momente de rotație opuse, care mișcă sistemul. Momentele de rotație sunt proporționale cu intensitatea câmpului magnetic și echilibrul se stabilește când tensiunile produse în punte au valori corespunzătoare. Scala ohmmetrului se gradează în grade de temperatură și, deoarece nu există arcuri pentru momentul rezistent, acul aparatului nu poate reveni la diviziunea zero a scalei. Unghiul de rotație la centru, al sistemului mobil, este mic și aparatul este înzestrat cu un dispozitiv electromagnetic de revenire. Ohmmetrul se leagă la o punte Wheatstone neechilibrată. Ohmmetrele se construesc ca indicatoare sau ca înregistratoare.

La instalarea termometrelor se vor executa contacte sudate și se vor folosi, pentru legături, cabluri acoperite cu plumb. Se montează bobine de egalizare, pentru a corecta influența lungimii diferite a firelor. Etalonarea se face prin intercalarea în serie a unei bobine cu rezistență cunoscută și egală, aproximativ, cu rezistența termometrului plus rezistența bobinei.

Comutatoarele termometrelor cu rezistență trebue să stabilească un contact sigur cu o rezistență minimă de trecere. Contactele sunt de tipul cu plăci și arc, cu perii sau cu pârghii. Instalația este echipată cu dispozitive care exclud posibilitatea conectării curentului pe un termometru deconectat. Sursa de alimentare a termometrelor cu rezistență este acumulatorul sau redresorul de curent alternativ, alimentat din rețea. Acumulatorul cu plumb sau cu fero-nichel trebue să aibă o tensiune determinată și o capacitate suficientă pentru a putea servi timp de șapte zile. Fiecare instalație are doi acu-

mulatori identici. Mai practică este folosirea redresorilor cu cupru-oxid, legaţi la reţeaua de curent alternativ, pentru a da un curent redresat de 2,5 V, cu intensitatea de 1,5 A. Redresorul are un transformator cu tensiune în secundar, reglabilă prin şunt magnetic, un redresor cu cupru-oxid în montaj, pentru redresare bisemiperiodică, şi o bobină pentru reglarea rezistenţei în circuitul curentului redresat. Eroarea de măsurare se reduce, dacă există un bun schimb de căldură între termometru şi mediul în care se face măsurarea. Tubul aparatului de măsură trebue să aibă o suprafaţă şlefuită şi un diametru mic, şi trebue aşezat într'un curent cu viteză mare. Erori provin şi din cauza radiaţiei sau a pierderilor de căldură prin armătura termometrului.

PIROMETRE CU RADIAŢIE

Pirometrele cu radiaţie determină temperatura prin măsurarea energiei radiante pe care o emană un corp încălzit. Până la 500°C, corpul încălzit emană radiaţii infraroşii, cu lungime mare de undă, imperceptibile ochiului. Când temperatura se ridică, afară de radiaţiile infraroşii încep să apară radiaţii de lungime de undă mică, iar culoarea corpului trece dela roşu închis, prin portocaliu şi galben, la culoarea albă. Variaţia culorii corpului incandescent serveşte drept bază pentru scările empirice de temperatură. Observatorii experimentaţi pot determina, cu oarecare aproximaţie, după culoare, temperatura. Practic s'a constatat că intensitatea radiaţiei creşte cu puterea 15—20 a temperaturii absolute; este bine, deci, să se aplice metode fotometrice, fără a se reduce gradul de precizie al măsurării.

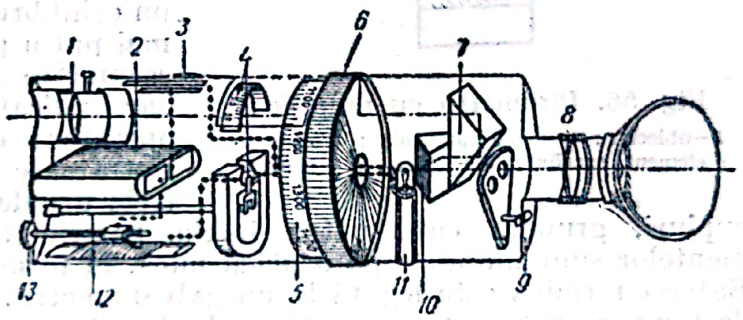


Fig. 55. Schema pirometrului optic:
1 — obiectiv; *2* — baterie; *3* — contact de curent; *4* — scala de măsură a curentului; *5* — scala temperaturilor; *6* — inel; *7* — sistem de prisme; *8* — ocular; *9* — obturator de sticlă roşie; *10* — semn luminos; *11* — lampă; *12* — corector al indicatorului de curent; *13* — reostat.

Pirometrele de radiaţie se împart în pirometre optice şi pirometre de radiaţie pură, după cum măsurarea se face pe cale fotometrică a intensităţii de radiaţie a unei lumini monocromatice, sau prin măsurarea capacităţii totale de radiaţie a unui corp incandescent. La fiecare măsurare se determină o temperatură aparentă a corpului, din care, pe baza unor corelaţii, se poate determina temperatura reală a corpului.

Pirometrele optice (fig. 55) se bazează pe variaţia rapidă a intensităţii radiaţiei, odată cu ridicarea temperaturii. Se compară intensitatea a două câmpuri luminate, unul de corpul care trebue măsurat şi altul de un fir incandescent, montat într'un bec şi supus unei intensităţi variabile de curent. Pentru a se obţine lumină monocromatică în tubul ocular, se montează un filtru de lumină de culoare roşie. Cu ajutorul unui miliampermetru se măsoară intensitatea curentului în momentul când imaginea firului a dispărut.

Pentru a nu deregla pirometrul optic, firul incandescent al becului se încălzeşte până la maximum 1 500°K. Limitele de măsurare se pot mări prin montarea unui filtru de lumină neutră, de culoare cenuşie, care reduce de câteva zeci de ori intensitatea imaginii, păstrând nemodificată intensitatea

de lumină a filamentului. Eroarea de măsurare este de ±1,5%. Când se măsoară temperatura într'o cavitate, nu este necesar să se facă corecția. Când se măsoară temperatura unei suprafețe, pirometrul indică temperatura aparentă. Cu acest aparat nu se pot face reglări automate; măsurările au un caracter subiectiv. Se cunosc și pirometre optice în care comparația intensității se face cu celule fotoelectrice astfel, încât măsurarea devine obiectivă și indicațiile pot fi înregistrate.

Pirometrele cu radiație completă (fig. 56) măsoară temperatura în funcție de acțiunea termică a energiei radiante, emisă de un corp incandescent. Un sistem de lentile concentrează, pe o piesă receptoare de căldură, razele emise de un corp. Recepția se poate face pe un element termometric sau pe o spirală bimetalică. Cantitatea de energie primită de piesă, în unitatea de timp, este proporțională cu puterea a patra a temperaturii absolute a corpului. Datorită schimburilor cu exteriorul se stabilește un echilibru termic. Aceste aparate sunt mai puțin precise, din cauza fenomenelor secundare și a pierderilor necunoscute, dar indicațiile nu sunt influențate de operator; ele servesc ca aparate înregistratoare sau de reglare. Termometrele uzuale cu radiație sunt cu termocupluri, grupate câte patru într'o baterie termică. Lipiturile termoelementelor sunt montate pe o placă mică, în formă de cruce, și legate în serie. Bateria termică este legată la un galvanometru, etalonat în grade, în funcție de temperatura unui corp negru absolut. La montare trebue să se ia măsuri pentru a nu se încălzi corpul telescopului, și, deaceea, se montează o manta de răcire cu apă sau cu aer. Erorile de măsurare ale pirometrelor cu radiație se datoresc, în primul rând, abaterilor de radiație a corpului față de corpul negru absolut. Se adaugă erorile datorite absorbției razelor din mediul intermediar și a prafului de pe lentila telescopului.

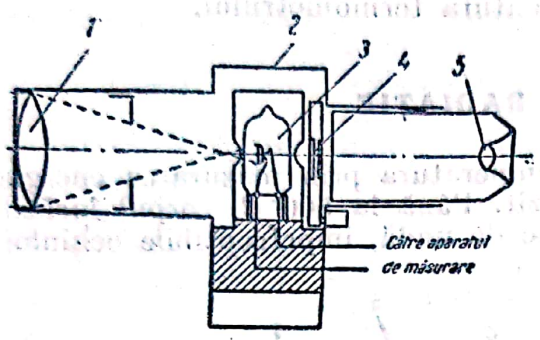


Fig. 56. Pirometru cu radiație: 1 — obiectiv; 2 — capul aparatului; 3 — termoelement sensibil; 4 — filtru; 5 — ocular.

La măsurarea cu pirometrele cu radiație, distanța dintre aparat (ardometru) și sursa de radiație nu trebue să fie mai mare decât 1 m, iar diametrul sursei de radiație trebue să fie mai mare decât 1/20 din distanța dintre aparat și sursa de radiație. Pentru a se reduce erorile datorite încălzirii telescopului, bateria termică este așezată într'un balonaș plin cu argon. Eroarea totală, pentru un pirometru cu radiație, este de ±3%. Față de pirometrele optice, pirometrele cu radiație sunt mai puțin precise, deoarece intensitatea radiației lor variază cu puterea a 15-a a temperaturii absolute, pe când radiația totală variază proporțional cu puterea a patra a temperaturii absolute.

APARATE PENTRU ANALIZA GAZELOR

Aparatele pentru analiza gazelor determină conținutul unui component într'un amestec de gaze. Aparatele automate pentru analiza gazelor se bazează pe proprietățile chimice sau fizice ale gazelor. Analizoarele industriale determină puritatea unui gaz sau cantitatea de impurități, cu ajutorul unor aparate chimice, electrice sau mecanice. Analiza simultană a mai multor componenți nu se poate face în aparatele automate pentru analiza gazelor.

Scanned with OKEN Scanner

ANALIZOARE CHIMICE

Aparatele pentru analiza gazelor prin metode chimice se construesc pe baza absorbției unuia sau a mai multor componenți, din amestecul de gaze, într'o substanță care intră în reacție chimică cu componentul respectiv. Există analizoare chimice pentru bioxid de carbon, oxid de carbon, hidrogen și hidrocarburi grele. Se mai determină, cu aparate speciale, bioxidul de sulf, amoniacul, acidul clorhidric gazos, clorul și oxigenul. Aparatele industriale se construesc în sistem simplex, duplex sau triplex, pentru a determina consecutiv unul, doi sau trei componenți. Unul dintre aparatele cele mai folosite pentru analiza gazelor de ardere este aparatul Orsat (fig. 57).

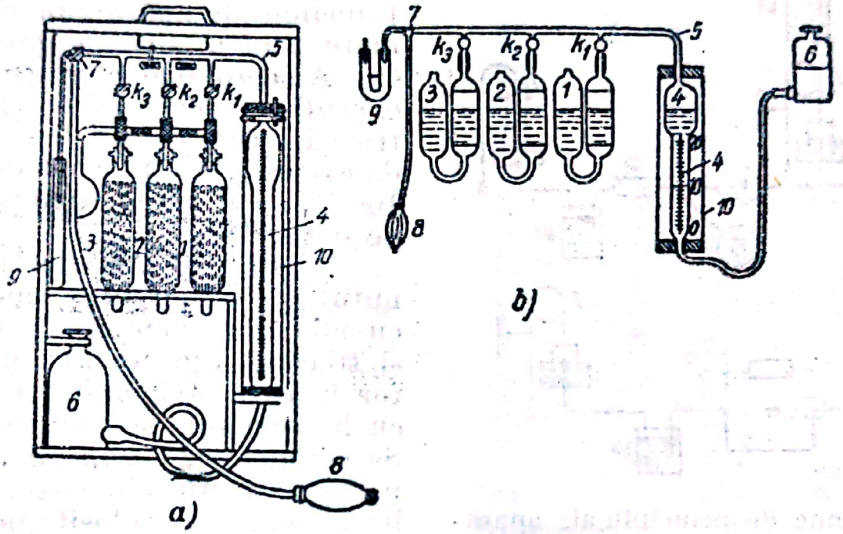


Fig. 57. Aparat Orsat pentru analiza gazelor.

Aparatul Orsat se compune din trei vase de absorbție *1*, *2* și *3*, o biuretă gradată *4* (fixată de un suport *10*), o conductă de legătură *5*, un vas de nivel *6*, un robinet cu trei căi *7*, o pară de cauciuc *8* și un filtru *9*. Fiecare vas de absorbție este compus din două vase, legate între ele: vasul principal se racordează, printr'un tub de cauciuc, cu conducta de legătură, iar celălalt vas servește pentru apărarea reactivilor de contactul cu aerul. Pentru accelerarea procesului de absorbție, vasul principal se umple cu tuburi subțiri de sticlă. Conducta *5* este unită cu biureta gradată, iar, prin robinetele k_1, k_2 și k_3, cu fiecare dintre vasele de absorbție. Capacitatea biuretei *4* este de 100 cm³; pentru o indicație mai precisă, partea de jos are un diametru mai mic.

Cu ajutorul vasului *6*, gazul luat spre analiză în biuretă este trecut succesiv, de mai multe ori, prin vasul de absorbție a bioxidului de carbon (care este umplut cu soluție de hidroxid de potasiu), apoi prin vasul de absorbție a oxigenului (cu soluție de pirogalol) și prin vasul de absorbție a oxidului de carbon (cu soluție amoniacală de clorură cuproasă). După fiecare absorbție se măsoară volumul de gaz rămas în biuretă, ținând vasul de nivel astfel, încât apa din ele și din biureta gradată să fie la același nivel; prin diferență se stabilește cantitatea de gaz absorbit.

In *aparatele automate* de analiză se aspiră, în mod periodic, un volum perfect determinat, de circa 200 cm³. Volumul de gaz măsurat este pompat într'un cuptor de combustie, apoi într'un vas de absorbție, și se măsoară volumul de gaz rămas după absorbție. Un dispozitiv de măsură cu clopot

sau cu plutitor indică și înregistrează procentul în component. Analizoarele chimice lucrează periodic; un ciclu cuprinde aspirarea, analiza și evacuarea gazelor. Ele au o instalație de forță, un volummetru, un dispozitiv de analiză, un dispozitiv de măsură, un dispozitiv de înregistrare și un dispozitiv de suflare. Uneori se înzestrează aparatul cu un dispozitiv de transmitere la distanță. Dispozitivul de forță poate fi acționat hidraulic sau electromecanic. Aparatul înregistrator este acționat de un motor Worren, iar transmițătorul la distanță este de tipul ohmic, funcționează cu curent continuu și este înzestrat cu logometru.

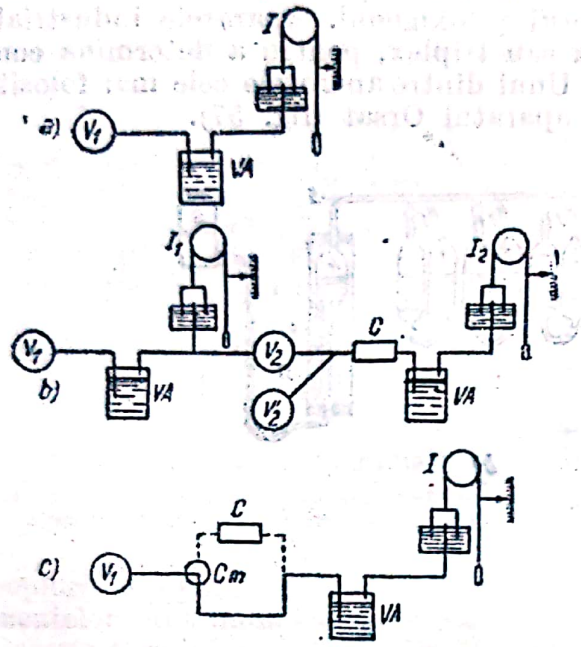


Fig. 58. Scheme de principiu ale aparatelor chimice automate, pentru analiza gazelor:

a — schema aparatului pentru CO_2; *b* — schema aparatului pentru CO_2 și $CO + H_2$; *c* — schema aparatului pentru CO_2 și $CO + H_2$.

V_1, V_2 — volummetre pentru gaze de analizat; V_a — volummetre pentru aer sau hidrogeu pentru ardere; V_a — vas de absorbție; I, I_1 și I_2 — instalație pentru măsurarea gazului; C — cuptoare de ardere; C_m — comutator.

In fig. 58 sunt date schemele de principiu ale aparatelor chimice automate pentru analiza gazelor.

Analizoarele chimice GU 40 pot executa 30 de analize pe oră, pentru gaze care conțin 0 — 40% bioxid de carbon, cu un consum de apă de 100 l/h; ele înregistrează rezultatele pe o bandă.

Analizorul GK determină conținutul în oxigen prin amestecarea lui cu un volum cunoscut de hidrogen și trecerea amestecului printr'un cuptor în care oxigenul, combinându-se cu hidrogenul, se transformă în apă. Se condenseză vaporii de apă și se măsoară restul de gaze. Același analizor poate fi folosit pentru determinarea conținutului în hidrogen, arderea făcându-se cu aer adăugit într'o anumită proporție, Analizoarele de hidrogen, oxigen și bioxid de carbon au o eroare de 1%.

Analizorul Duplex GD 3 (fig. 59) determină conținutul în bioxid de carbon și suma conținutului în oxid de carbon și hidrogen în gazele arse. In prima fază se determină bioxidul de carbon, prin absorbție în soluție de hidroxid de sodiu. Intr'un cuptor se oxidează, apoi, oxidul de carbon la bioxid de carbon și hidrogenul la apă; se face o a doua absorbție care, prin diferență, dă cantitatea de oxid de carbon și de hidrogen conținută în amestec. Dispozitivul de forță este acționat cu apă. Cuptorul este umplut cu oxid de cupru și încălzit electric. Aparatul funcționează alternativ și periodic, astfel încât un volum de gaz intră în vasul de absorbție, în timp ce șarja precedentă trece prin cuptor. Aparatul măsoară bioxidul de carbon, cu toleranța de 0,40%, și oxidul de carbon și oxigenul, cu toleranța de 0,50%.

Analizoarele de gaz pentru bioxidul de sulf și amoniac au un dispozitiv de forță electromagnetic și întrebuințează mercurul ca lichid de obturație. Analizoarele de amoniac GA 21/23—212 au, drept lichid de absorbție, o soluție de acid sulfuric, cu greutatea specifică de 1,27. Analizoarele pentru bioxid de sulf GS-2R-212 au, ca lichid de absorbție, o soluție acidă de bicromat de potasiu. Analizoarele de clor GH 20/21-212 și analizoarele de acid clorhidric

gazos GHV-11-212 au, ca lichid de obturaţie, acid sulfuric cu greutatea specifică 1,84, iar ca lichid absorbant, o soluţie de hidroxid de potasiu, cu greutatea specifică 1,27.

Analizorul automat pentru determinarea conţinutului în oxigen are două volummetre, care servesc, respectiv, la determinarea volumului de gaz pentru analiză şi la determinarea volumului de hidrogen pur, adăugat pentru amestec. Amestecul de gaze este trecut printr'un cuptor electric unde se formează, prin ardere, apă, care se condensează. Aparatul nu are vas de absorbţie; cuptorul electric este umplut cu asbest platinat.

Analizoarele de gaze cu conţinut mare în oxid de carbon şi hidrogen se bazează pe determinarea bioxidului de carbon prin absorbţia acestuia în soluţie de hidroxid de potasiu, urmată de arderea oxidului de carbon şi a hidrogenului pe oxid de cupru şi, ceeace este specific, de regenerarea oxidului de cupru cu ajutorul unui curent de aer. In timp ce se determină bioxidul de carbon, cuprul redus se transformă din nou în oxid de cupru prin trecerea aerului prin cuptorul electric, cu ajutorul unui injector.

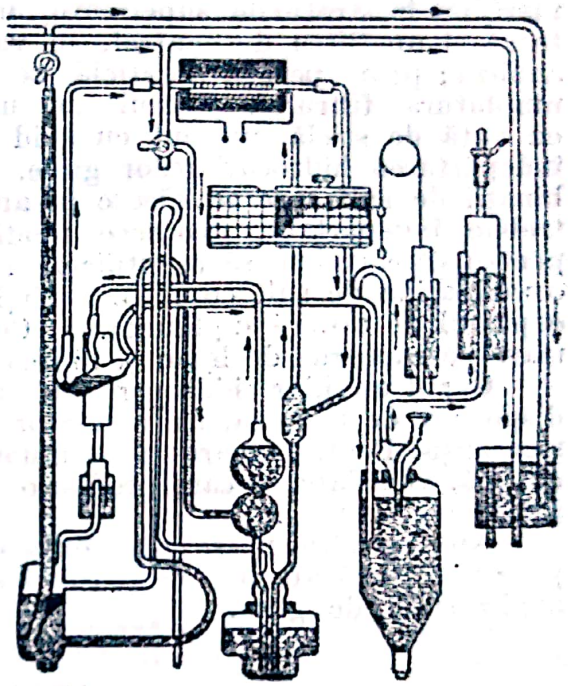


Fig. 59. Schema analizorului de gaze, tip GD3.

Când trebue determinat numai conţinutul în hidrogen, se utilizează analizoare de gaz cu instalaţie de regenerare a oxidului de cupru, care lucrează după ciclul: controlul liniei zero, regenerarea oxidului de cupru, determinarea hidrogenului.

Analizoarele de gaze se montează vertical, pe tablouri protejate împotriva vibraţiilor şi a curenţilor de aer. Când, în atmosferă, sunt gaze corozive, aparatul se montează într'o cabină cu o suprapresiune de 3 mm col. apă. Gazul de analizat se purifică, prin filtrare, de impurităţi mecanice şi, prin spălare, de hidrogen sulfurat şi de bioxid de sulf. Se admite praf până la 0,05 g/m³. Apa de acţionare trebue să fie fără impurităţi mecanice şi fără substanţe agresive. Temperatura apei se va menţine între 10 şi 40°C, iar presiunea ei se va păstra constantă, prin alimentare dintr'un rezervor cu nivel constant. Tensiunea curentului trebue să asigure intensitatea nominală a curentului, fără variaţii mai mari decât $\pm 10\%$. Trebue luate probe medii de gaz. Tubul de preluare a probei trebue să fie de cupru, alamă sau plumb, dacă temperatura este sub 300°C, şi de oţel inoxidabil, dacă temperatura este cuprinsă între 300 şi 600°C. La temperaturi mai înalte decât 600°C se vor monta tuburi de cuarţ sau de porţelan.

Diametrul tubului de aducere a gazului se alege între 4 şi 12 mm, după gradul de impuritate al gazului şi după pericolul de astupare prin dopuri de apă sau gudroane. La capătul tubului se aşează, în mod obligatoriu, un filtru ceramic. Se verifică etanşeitatea sistemului de aducere a gazului prin presiune cu aer comprimat la 0,5 kgf/cm². Conductele de legătură se montează cu o pantă de 6°, în direcţia de curgere, şi se montează, la schimbarea de direcţii, ramificaţii duble, închise cu dopuri, pentru a se putea curăţi uşor porţiunile

drepte ale conductei. Când gazele conțin multă umiditate, se montează un dispozitiv de răcire și un vas pentru captarea condensatului, înzestrat cu un orificiu de evacuare și de închidere hidraulică.

Probele de gaze sub presiune se iau cu ajutorul unui reductor de presiune, la 200 mm col. apă. Când în conductă este o presiune de circa 50 mm col. apă, se montează un dispozitiv cu ejector sau un dispozitiv de aspirație. Filtrarea gazelor se face cu un filtru ceramic sau pe filtre cu straturi de pietriș, cocs, rumeguș, vată, etc. In straturile inferioare se pune materialul în bucăți mari, iar în straturile superioare, materialele de dimensiuni mici. Se montează și un filtru de control, cu vată de sticlă, chiar înaintea vasului de analiză; prin pereții de sticlă se supraveghează starea în care se află umplutura filtrului. Filtrul de uscare este confecționat dintr'un vas cu vată de sticlă, umplut cu acid sulfuric. Filtrele chimice servesc pentru îndepărtarea hidrocarburilor grele, a hidrogenului sulfurat și a altor combinații de sulf care se găsesc în amestecurile de gaze. Hidrocarburile grele trebue îndepărtate, deoarece modifică rezultatul măsurării componenților pentru care trebue să se utilizeze metode de ardere. Hidrogenul sulfurat și combinațiile de sulf corodează părțile metalice și otrăvesc catalizatorul din cuptorul de ardere suplimentară. Combinațiile de sulf sunt reținute prin filtrare pe rumeguș de lemn și hidroxid feric.

Gazul auxiliar (hidrogen sau oxigen) este adus din recipiente, printr'un dispozitiv de detentă, un regulator de presiune și un dispozitiv hidraulic de siguranță. Pentru crearea presiunilor se folosesc, uneori, în locul ejectoarelor cu apă, ventilatoare care produc o suprapresiune în conducte și, deci, evită infiltrarea aerului.

Apa de alimentare este adusă dintr'un rezervor care conține o rezervă pentru o jumătate de oră și care este așezată la înălțimea de 7 m deasupra analizorului de gaze.

ANALIZOARE ELECTRICE

Analizoarele electrice determină conținutul în bioxid de carbon în gazele de ardere prin compararea conductivității termice a aerului cu aceea a unui amestec de gaze care conține bioxid de carbon. S'a constatat că termoconductivitatea oxigenului, a azotului și a oxidului de carbon sunt apropiate de aceea a aerului, în timp ce conductivitatea termică a bioxidului de carbon diferă foarte mult. Hidrogenul are, deasemenea, o conductivitate termică de șapte ori mai mare decât cea a aerului și, deaceea, în gazele care conțin mai mult decât 0,05% hidrogen nu se vor face determinări cu astfel de analizoare. Analizorul se compune din două sârme identice de platină, încălzite la aceeași temperatură cu un curent electric care trece prin ele și așezate în două camere cilindrice identice; se determină rezistența electrică cu ajutorul unei punți Wheatstone. Când, din cauza schimbării condițiilor în cele două camere, prin variații în mediul gazos, se obține o modificare a rezistenței, pe diagonala punții se produce un curent a cărui intensitate este proporțională cu modificarea rezistenței. Deoarece sensibilitatea crește când rezistența galvanometrului este mică, în analizoarele electrice se folosesc, pentru măsurarea intensității, aparate de mică rezistență. Pentru alimentarea cu curent electric a firelor de platină, se folosesc acumulatori sau transformatori, luându-se măsuri pentru a se asigura o intensitate de curent constantă. Erorile de măsurare a analizoarelor electrice provin din diferența de temperatură între fire sau între pereții camerelor. Aparatele moderne au camerele de aer și de gaze executate sub formă de canale într'un bloc de cupru, protejate

Scanned with OKEN Scanner

contra curenţilor de aer sau a transmiterii de căldură. Viteza gazelor nu influenţează rezultatul măsurării. Vaporii de apă au o mare conductivitate termică şi, deaceea, se procedează la saturarea aerului, la o temperatură egală cu cea a gazului de analizat. Practic, saturarea se face prin trecerea aerului printr'un vas cu apă şi, apoi, printr'un dispozitiv de răcire, care egalizează temperatura aerului cu cea a gazului. Punctul de rouă al gazului trebue să fie mai mare decât temperatura apei în dispozitivul de răcire, iar temperatura aerului trebue să fie mai mare decât temperatura apei de răcire. Această instalaţie

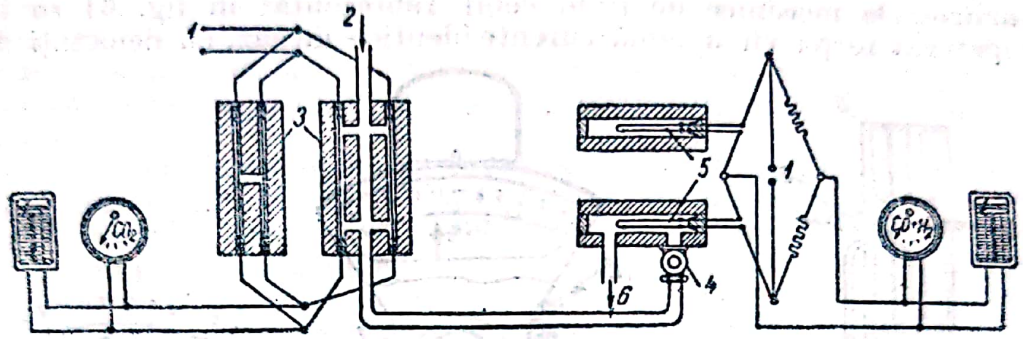


Fig. 60. Aparat electric pentru determinarea bioxidului de carbon, a oxidului de carbon şi a hidrogenului:

1 — surse de curent; *2* — intrarea gazelor de analizat; *3* — analizor de bioxid de carbon; *4* — ventil de introducere a aerului pentru combustie; *5* — analizor pentru oxid de carbon şi hidrogen; *6* — ieşirea gazelor analizate.

complicată poate fi evitată dacă se confecţionează o cameră de aer închisă, umplută cu aer uscat, şi se gradează aparatul la o temperatură a gazului cu starea higrometrică de 100 %.

Analizoarele electrice pentru determinarea oxidului de carbon şi a hidrogenului (fig. 60) se bazează pe măsurarea căldurii de ardere a acestor gaze. La temperatura de încălzire a două sârme de platină, montate în camere de gaze şi cuplate la o punte Wheatstone, oxidul de carbon şi hidrogenul ard, transformându-se în bioxid de carbon şi în apă şi degajând o cantitate de căldură care produce încălzirea suplimentară a sârmei din camera de gaz. Cu creşterea temperaturii, rezistenţa se măreşte, puntea se desechilibrează, şi în diagonala ei apare un curent cu o intensitate proporţională cu cantitatea de căldură degajată, respectiv cu conţintul în oxid de carbon şi în hidrogen, în gazul de analizat. Aparatul este alimentat cu un curent de 0,8 A, la 6 V. Un analizor de bioxid de carbon se poate cupla cu analizoarele de bioxid de carbon şi hidrogen, trecând succesiv curentul de gaze pentru ambele determinări. In cazul când gazele de ardere nu au procentul în oxigen necesar arderii oxidului de carbon şi hidrogenului, se adaugă, cu ajutorul unei duze calibrate, aer în proporţie de circa 30 %.

Analizoarele electrice sunt înzestrate cu dispozitive suplimentare pentru purificare şi răcire. Ejectorul cu apă asigură alimentarea continuă cu gaz. Firele de legătură sunt de cupru, cu secţiunea de 1,5—2,5 mm; lungimea lor maximă este de 50 m, pentru a nu necesita o mărire a tensiunii de alimentare. Analizorul se montează la circa 1 m dela locul de prelevare a probei de gaz. In industria chimică, aceste analizoare electrice sunt folosite pentru determinarea hidrogenului la fabricarea amoniacului, pentru stabilirea purităţii hidrogenului obţinut în electroliză, pentru analiza amestecului de azot şi hidrogen, pentru analiza amoniacului care iese din coloana de sinteză, etc.

Cu astfel de aparate se determină puritatea oxigenului şi a azotului la fabricarea aerului lichid, se analizează gazele obţinute în cuptoarele de pirită la fabricarea acidului sulfuric, se analizează amestecuri de vapori şi aer şi se determină conţinutul în vaporii de solvenţi organici. In industria sodei şi a zahărului, ele sunt folosite ca analizoare ale gazelor dela cuptoarele de var. La cuptoarele de ciment, aceste aparate servesc la determinarea conţinutului în oxigen, în oxid de carbon şi în bioxid de carbon.

ANALIZOARE MECANICE

Analizoarele mecanice de tipul celui reprezentat în fig. 61 se bazează pe compararea forţei vii a două curente identice de gaz, cu densităţi diferite.

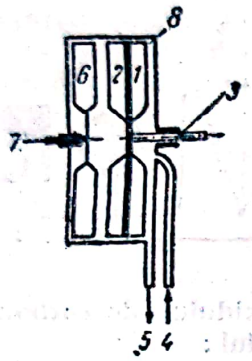


Fig. 61. Schema de principiu a analizorului de gaze mecanic: *1* — elicea ventilatorului; *2* — palete radiale directoare; *3* — ax de antrenare; *4* — intrarea gazelor; *5* — ieşirea gazelor; *6* — elicea măsurătorului; *7* — ax, care nu se roteşte, al măsurătorului; *8* — carcasă.

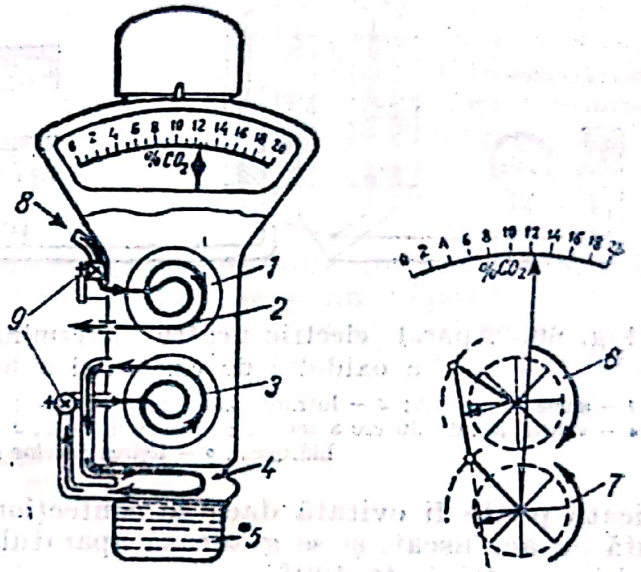


Fig. 62. Analizor mecanic diferenţial: *1* — cameră superioară de măsurare; *2* — sensul curentului de gaz produs de ventilator; *3* — camera inferioară de măsurare; *4* — sensul curentului de aer; *5* — apă; *6* — roată cu aripi în partea din faţă a camerei superioare de măsurare; *7* — roată cu aripi în partea din faţa a camerei inferioare de măsurare; *8* — intrarea gazelor; *9* — robinete cu 3 căi.

Densitatea bioxidului de carbon este mai mare decât cea a celorlalte gaze obişnuite. Pentru a obţine precizia necesară, se vor îndepărta, prin condensare, vaporii de apă, bioxidul de sulf şi metanul.

In fig. 61 este reprezentată schema unui analizor mecanic. Gazele intrate prin *4* vor fi trimise, de ventilatorul *1*, spre elicea *6*, care se va roti proporţional cu densitatea gazului, deci cu conţinutul în bioxid de carbon.

In fig. 62 este reprezentat un analizor mecanic diferenţial. Gazele de analizat, intrate în camera de măsură superioară, vor acţiona asupra unui dispozitiv cum este cel reprezentat în fig. 61. In acelaşi timp, un curent de aer umezit acţionează asupra unui al doilea dispozitiv identic cu primul. Cele două dispozitive sunt cuplate articulat şi diferenţa de densitate provoacă deplasarea acului indicator al aparatului pe o scală gradată în % CO_2.

MĂSURĂRI SPECIALE

APARATE PENTRU DETERMINAREA CONCENTRAŢIEI ŞI A PH-ULUI

In industria chimică este necesară determinarea concentraţiei electroliţilor şi a ionilor de hidrogen din soluţii.

Pentru determinarea concentrației electroliților se folosește metoda măsurării conductivității electrice a lichidului.

Conductivitatea electrică a soluțiilor se măsoară în siemensi. Conductivitatea electrică echivalentă crește cu diluția, din cauza măririi gradului de disociere a electrolitului. S'au stabilit, experimental, valorile conductivității electrice echivalente pentru diverși electroliți, la diferite concentrații, la 18°C. Conductivitatea electrică crește cu temperatura.

Aparatele se bazează pe măsurarea rezistenței cu ajutorul unei punți Wheatstone, lucrând cu curent alternativ, pentru a se evita fenomenele de electroliză și de polarizare a electrozilor. Echilibrul punții se constată prin dispariția sunetului într'un telefon. Se stabilește, pentru vasul de electroliză, în funcție de suprafața electrozilor, de distanța dintre ei și de forma vasului, un coeficient care leagă conductivitatea electrică specifică de conductivitatea electrică a soluției.

Afară de metoda descrisă mai sus, se mai utilizează metoda punții neechilibrate, înzestrată cu aparate de măsură electrodinamice, și metoda măsurării directe a intensității curentului care trece prin vasul de măsură. Aceste metode sunt mai puțin precise, dar permit indicarea concentrației, înregistrarea și transmiterea la distanță a datelor. Trebue luate măsuri pentru compensarea variației de temperatură, deoarece conductivitatea electrică variază mult cu temperatura.

1. Salinometre

Salinometrul Geiger și Schmidt (fig. 63) se compune dintr'un vas în care

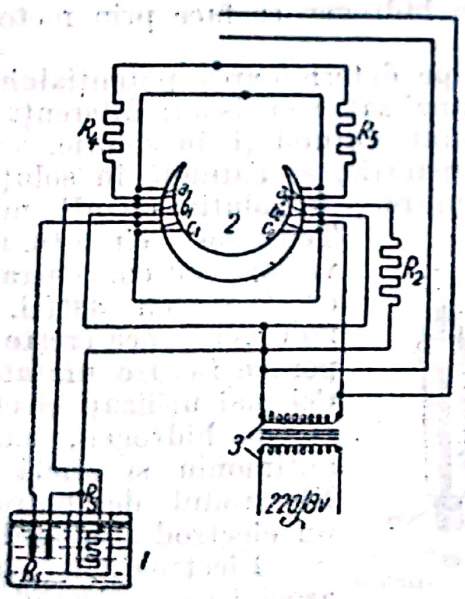


Fig. 63. Salinometrul Geiger și Schmidt:

1 — vas cu electrozi; *2* — logometru; *3* — transformator; a_1 și a_2 — bobine pentru mărirea sensibilității logometrului; b_1 și b_2 — bobine pentru compensare; c_1 și c_2 — bobine de comandă; R_1 — electrozi; R_2 — rezistență fixă; R_3 — termometru cu rezistență; R_4 și R_5 — rezistențe de reglare.

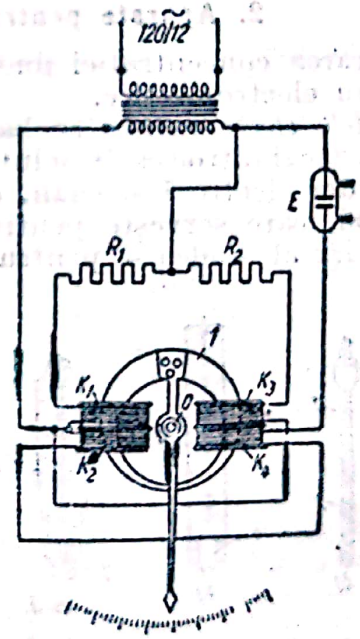


Fig. 64. Schema salinometrului Ţlemm:

1 — miez; K_1 și K_2 — bobine de excitație; K_2 și K_4 — bobine ale electrozilor din vas; R_1 și R_2 — rezistențe fixe de manganină; *E* — vas cu electrozi; *O* — ax de rotire al miezului.

se găsesc electrozii, și dintr'un termometru cu rezistență, în legătură cu un

logometru Geiger. Sistemul este alimentat cu un curent alternativ de 8 V. Curentul electric trece, în parte, printr'o rezistență constantă de manganină, la una dintre bobinele logometrului, iar pe de altă parte, prin termometrul cu rezistență, la cealaltă bobină a logometrului.

Un alt cuplu de bobine este montat în serie cu electrozii și dă câmpuri magnetice în direcții opuse. Sub acțiunea câmpului magnetic rezultat, produs de cuplurile de bobine, se rotește bobina logometrului. Electrozii salinometrului pot fi montați afundați în conductă sau spălați de o parte din curentul de lichid.

La alte salinometre, compensarea temperaturii se face deasemenea cu un termometru cu rezistență, însă electrozii care se afundă în soluția de analizat sunt legați în paralel față de rezistența constantă de manganină. Intensitatea curentului în diagonala punții este proporțională cu conductivitatea electrică; se face corecția de temperatură. Aparatul de măsură este un galvanometru care poate servi ca aparat indicator, înregistrator sau de contact. Acest aparat este utilizat pentru lichide cu temperatura variind între 38 și 80°C, și permite determinarea de concentrații între 0,30 și 5 000 mg/l. Electrozii sunt doi cilindri concentrici de metal.

La *salinometrul Țlemm* (fig. 64), compensarea temperaturii se face prin modificarea distanței dintre electrozi astfel, încât creșterea rezistenței, datorită măririi distanței, să corespundă exact cu micșorarea rezistenței datorită creșterii temperaturii. Practic, această modificare este obținută prin utilizarea unor plăci bimetalice. Eroarea aparatului este de $\pm 0{,}5$ mg/l.

2. Aparate pentru determinarea pH-ului

Măsurarea concentrației ionilor de hidrogen se face prin metode colorimetrice sau electrometrice.

Metodele electrometrice se bazează pe determinarea potențialului electric al unor electrozi introduși în soluția de analizat. Se măsoară diferența de potențial între doi electrozi speciali, care sunt cufundați în soluție, astfel încât un electrod, care servește pentru comparație, se cufundă în soluția cu pH cunoscut, iar al doilea — pentru măsurare — în soluția cu pH necunoscut. Tensiunea circuitului electric variază cu concentrația ionilor de hidrogen astfel, încât la 20°C tensiunea crește cu 58 mV pentru fiecare unitate de pH. Cei mai utilizați electrozi sunt cei de hidrogen, chinhidronă, antimoniu și sticlă (fig. 65). Electrodul de hidrogen este un electrod standard.

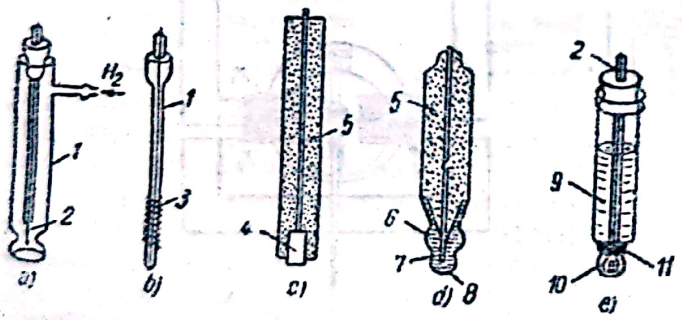


Fig. 65. Diferite tipuri de electrozi:
a — electrod de hidrogen; *b* — electrod de chinhidronă; *c* — electrod de antimoniu; *d* — electrod de sticlă; *e* — electrod de calomel.
1 — sticlă; *2* — platină; *3* — sârmă platinată sau aurită; *4* — electrod de antimoniu; *5* — izolație; *6* — argint; *7* — clorură de argint; *8* — sticlă specială; *9* — soluție saturată de clorură de potasiu; *10* — calomel; *11* — legătură de contact.

Electrodul de chinhidronă asociat cu electrodul de platină este folosit numai în laborator.

Electrodul de antimoniu este format dintr'o baghetă de antimoniu metalic, acoperit cu oxid de antimoniu. El este utilizat în medii reducătoare și oxidante; nu se utilizează în medii cu ioni de clor.

Electrodul de sticlă se bazează pe apariția, pe suprafața unei membrane subțiri de sticlă, a unui potențial electric care este funcție de pH-ul lichidului

în care este afundată membrana. Membrana este sferică sau cilindrică și are grosimea cuprinsă între 0,1 și 0,001 mm.

Electrodul de calomel (fig. 65) este folosit ca electrod de comparație, deoarece are un potențial constant și un coeficient mic de temperatură; el trebue să fie însă ferit de influența lichidului, legându-l printr'un vas poros care conține soluție saturată de clorură de potasiu.

In tehnică se folosește electrodul de sticlă, care are o rezistență mecanică destul de mare și o rezistență electrică mică. Rezistența mecanică este asigurată printr'un înveliș de masă poroasă, care aderă la membrana de sticlă, sau prin umplerea cu masă poroasă a cavității interioare a electrodului și saturarea cu lichid tampon. Se confecționează și electrozi de sticlă umpluți cu o masă conducătoare specială. S'au realizat astfel electrozi care au potențialul electric corespunzător valorii pH-ului, rezistență constantă, sensibilitate, coeficient de temperatură mic și reglare rapidă. Aceste calități se obțin folosind sticle speciale, grosimi mici de membrană și armături metalice corespunzătoare. Electrozii de sticlă au rezistența de 5—15 mΩ, sensibilitatea de 58 mV/pH, coeficientul de temperatură de 0,15 pH/10°C, și diferența de potențial de cel mult ± 10 mV. Deviația maximă este de 0,1 pH pe săptămână și durata reglării este de 10 s.

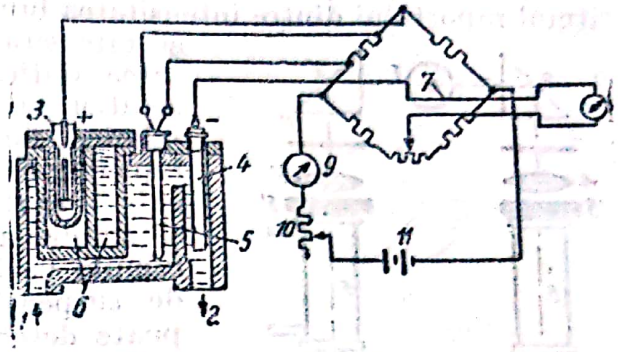


Fig. 66. Schema dispozitivului de măsurare a pH-ului, cu electrod de antimoniu;

1 — intrarea lichidului; *2* — ieșirea lichidului; *3* — electrod de calomel; *4* — electrod de antimoniu; *5* — termometru cu rezistență; *6* — vas de protecție; *7* — punte de măsură; *8* — galvanometru; *9* — ampermetru; *10* — reostat; *11* — baterie de acumulatori.

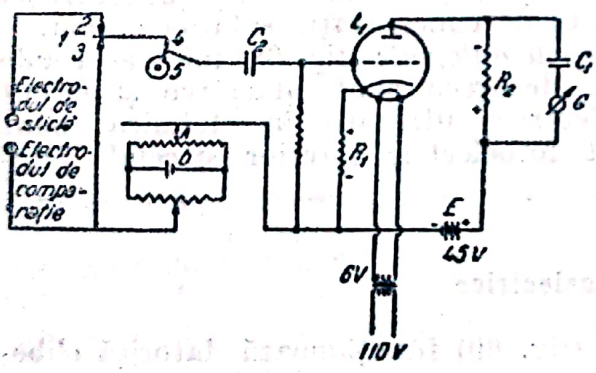


Fig. 67. Schema electrică de principiu a aparatului automat pentru măsurarea pH-ului:

1...5 — întrerupători; L_1 — lampă; R_1 și R_2 — rezistențe; C_1 și C_2 — condensatori; *A* — contact mobil; *E* — baterie; *G* — galvanometru; *b* — element uscat.

Electrozii de sticlă metalizați au forma cilindrică și funcționează până la presiunea de regim de 2 kgf/cm², cu variații de temperatură cuprinse între — 20 și + 50°C. Se poate măsura pH-ul cuprins între două și zece unități.

Electrozii de sticlă și de antimoniu se montează în cuplu cu electrodul de calomel, care servește ca electrod de comparație (fig. 66). Dacă lichidul de măsurat este sub presiune, se așează, în regiunea de presiune înaltă, numai electrodul de măsură.

In fig. 67 este dată schema electrică de principiu a aparatului automat pentru măsurarea pH-ului

3. Colorimetre pentru determinarea concentrației soluțiilor

Metodele colorimetrice de analiză determină gradul de concentrare al unei soluții, după intensitatea coloratiei, pe baza legii lui Beer și Lambert. Legea lui Beer stabilește că există o proporționalitate între concentrația

soluției și intensitatea de coloratie, dacă substanța disolvată nu suferă modificări fizice sau chimice. Legea lui Lambert stabilește că grosimea stratului de soluții, colorate cu aceeași substanță colorantă, este invers proporțională cu concentrația lor, dacă lumina absorbită este monocromatică. In tehnică se lucrează cu noțiunea de densitate optică a substanței; aceasta este logaritmul raportului dintre intensitatea luminii la suprafața mediului de absorbție și intensitatea luminii după absorbție. Intensitatea optică este proporțională cu concentrația soluției și cu grosimea stratului. In analizele tehnice, metoda colorimetrică se aplică pe baza faptului că densitatea optică este aceeași, dacă există egalitatea produsului dintre concentrație și grosimea straturilor. Gradul de atenuare al luminii variază cu conținutul în particule, în stare de suspensie, aflate în unitatea de volum. Se poate determina atenuarea luminii într'un mediu tulbure și pe baza efectului lui Tyndall, care arată capacitatea pe care o au sistemele de dispersie de a difuza lumina în funcție de cantitatea, dimensiunile, forma și culoarea particulelor.

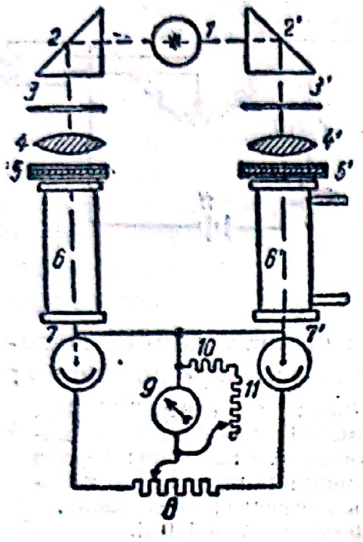


Fig. 68. Colorimetru diferențial, cu celule fotoelectrice:
1 — lampă; *2* și *2'* — prisme; *3* și *3'* — diafragme; *4* și *4'* — lentile; *5* și *5'* — filtre colorate; *6*, *6'* — recipiente cu soluție etalon și soluție de analizat; *7* și *7'* — celule fotoelectrice; *8* — rezistență reglabilă; *9* — galvanometru; *10* și *11* — rezistență cu șunturi.

Colorimetrul Duboscq și Scholtz se bazează pe comparația a două jumătăți de câmpuri vizuale, luminate unul prin mediul de cercetat, iar celălalt printr'un strat de o anumită grosime de lichid etalon sau printr'un filtru de lumină colorat. Prin variația grosimii stratului de lichid de analizat se aduc cele două jumătăți ale câmpului vizual la egalitate de coloratie și de intensitate de lumină; măsurând grosimea stratului de lichid, se poate determina concentrația substanței față de concentrația soluției etalon.

Colorimetrele automate (fig. 68) folosesc celule fotoelectrice, deoarece sunt obiective și permit înregistrări automate. Celulele fotoelectrice utilizate în tehnică sunt cu efect fotoelectric exterior, cu efect fotoelectric interior și celule fotoelectrice cu strat obturator.

4. Celule fotoelectrice

Celulele fotoelectrice cu efect exterior (fig. 69) funcționează datorită eliberării de electroni de către o suprafață luminată a metalului, sub acțiunea fotonilor. Energia de eliberare a electronilor s'a determinat pentru fiecare metal; ea se exprimă în volți.

Intensitatea curentului, în celula fotoelectrică, este direct proporțională cu intensitatea de iluminare a suprafeței, deoarece de ea depinde numărul de cuante de energie care cad pe suprafață. Sensibilitatea celulei fotoelectrice este mai mare într'o anumită regiune a spectrului și depinde de natura metalului alcalin, de puritatea acestuia și de straturile de bază și intermediare. Sensibilitatea totală se măsoară prin intensitatea, în miliamperi, a curentului fotoelectric provocat de o rază de lumină cu intensitatea de un lumen. Celulele moderne au catozi complecși, pentru a-și păstra sensibilitatea față de spectrul vizibil și chiar față de radiațiile infraroșii. Celula fotoelectrică complexă cu oxigen și cesiu are o sensibilitate totală de 70 miliamperi pe

lumen, față de celulele fotoelectrice cu sulf și cesiu sau seleniu și cesiu, care au o sensibilitate de numai 15 miliamperi pe lumen și pot fi folosite rațional numai cu ajutorul luminii verzi sau albastre. Celulele fotoelectrice cu efect exterior sunt, fie cu vid, fie umplute cu gaze inerte (argon sau neon la presiune joasă). Umplerea cu gaze inerte are drept scop mărirea sensibilității, deoarece se elimină emisiunile secundare de electrod. Celulele fotoelectrice umplute cu gaz au intensitatea curentului proporțională cu intensitatea iluminării, numai dacă tensiunea la care este supusă celula fotoelectrică este departe de tensiunea de aprindere a gazului și dacă rezistența exterioară este mică. Sub acțiunea unui flux puternic de lumină, celulele fotoelectrice cu efect exterior își pierd sensibilitatea integrală și cea selectivă; sensibilitatea revine dacă se ține celula fotoelectrică mai mult timp la întuneric. Celulele fotoelectrice cu gaz au o inerție, datorită compoziției și presiunii gazului; această inerție lipsește la celulele fotoelectrice cu vid.

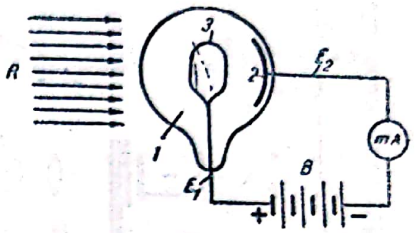


Fig. 69. Celulă fotoelectrică cu efect exterior:
1 — balon de sticlă; 2 — strat metalic; 3 — inel de sârmă; E_1 și E_2 — electrozi; B — baterie; R — raze de lumină.

Celulele fotoelectrice cu efect interior se bazează pe mărirea conductivității substanțelor supuse iluminării. Seleniul cristalin are, la întuneric, o rezistență foarte mare; dacă este iluminat, rezistența lui scade și, deci, intensitatea curentului crește în mod corespunzător. Celulele fotoelectrice cu efect interior au o inerție mare, nu au o proporționalitate între curentul fotoelectric și intensitatea de iluminare, iar curentul fotoelectric depinde de temperatură și de tensiunea aplicată. Aceste celule se utilizează în relee și nu în aparatele de control și de reglare automată.

Celulele fotoelectrice cu strat obturator se aseamănă cu celulele cu efect exterior, cu deosebirea că electronii emiși trec, dela catod spre anod, printr'un strat semiconducător, care lasă electronii să treacă numai într'o singură direcție. Celulele fotoelectrice cu obturator se numesc *dorsale* când au un singur strat obturator, și *frontale* când au două straturi obturatoare. Curentul se produce în circuitul exterior în momentul iluminării, fără a avea nevoie de tensiuni suplimentare. Celulele dorsale cu oxid cupros sunt sensibile față de radiațiile infraroșii, iar cele frontale față de razele ultraviolete. Există proporționalitate între intensitatea fluxului de lumină și curentul fotoelectric. Celulele cu obturator au inerție când sunt iluminate cu lumină pulsatorie, cu o frecvență mai mare decât 1 000 Hz. Celulele cu oxid cupros sunt influențate de temperatură și, deaceea, în condiții normale, se utilizează celule cu argint. Fenomenul de obosire nu apare la celulele izolate de mediul exterior. Celulele de seleniu cu obturator au o sensibilitate apropiată de cea a ochiului omenesc și variază între 300 și 700 miliamperi pe lumen. Rezistența circuitului exterior trebue să fie mai mică decât rezistența stratului obturator în direcția spre seleniu.

Celulele fotoelectrice sunt folosite la măsurările directe ale curentului fotoelectric, la măsurările diferențiale cu ajutorul a două celule fotoelectrice și la măsurările diferențiale cu ajutorul unei singure celule fotoelectrice.

La măsurările colorimetrice se folosește metoda de măsurare directă a curentului fotoelectric, pe baza faptului că intensitatea de lumină scade la trecerea prin stratul de lichid și, deci, intensitatea curentului, măsurată de galvanometru, poate indica intensitatea coloraței. Pentru măsurări precise se trece succesiv raza de lumină prin filtrul de lumină sau prin stratul de substanță analizată și se compară indicațiile galvanometrului în ambele cazuri.

Metoda diferențială cu două celule fotoelectrice se bazează pe utilizarea a două celule identice; pe acestea cad raze de lumină care au trecut prin mediul etalon și prin mediul de analizat și au provocat prin ambele celule curenți contrarii, care se compensează reciproc sau deviază un galvanometru, proporțional cu diferența de colorație. Este greu să se obțină celule fotoelectrice identice, în ce privește caracteristicele spectrale și luxamperice, și având aceeași sensibilitate și același grad de obosire.

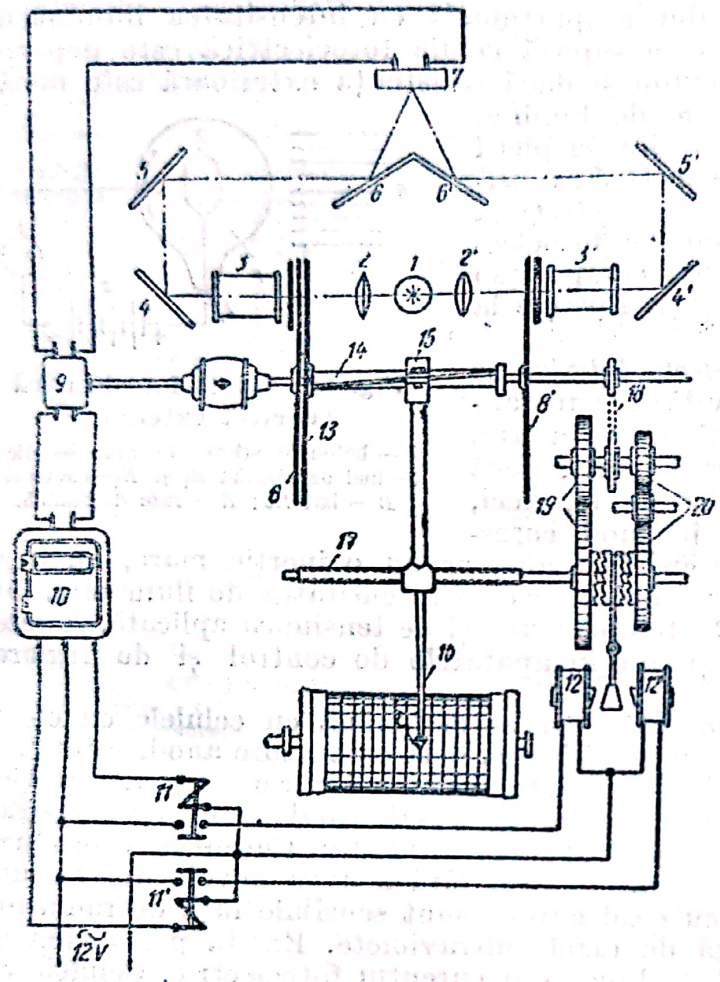


Fig. 70. Schema absorbțiometrului Țnilkip:

1—lampă de iluminat; *2* și *2'*—lentile; *3* și *3'* — recipiente cu soluții; *4*, *5*, *6* și *4'*, *5'*, *6'* — oglinzi; *7* — celulă fotoelectrică; *8* și *8'*—discuri întrerupătoare; *9* — comutator; *10* —galvanometru de contact; *11* și *11'* —releu primar; *12* și *12'* —releu secundar; *13* — disc cu sectoare; *14* — axul discului; *15* — bucșă alunecătoare; *16* —peniță; *17*—șurub; *18* — transmisie cu lanț; *19* și *20* —transmisie cu roți dințate.

După metoda diferențială cu o singură celulă fotoelectrică, se utilizează o sursă comună de lumină, despărțită în două fluxuri duse prin oglinzi și diafragme, prin vasele cu mediul etalon și cu mediul de analizat, și apoi adunate prin oglinzi și duse spre celula fotoelectrică. Un disc cu orificii, acționat de un motor, taie succesiv razele; celula fotoelectrică funcționează alternativ pe raza care a trecut prin mediul etalon sau prin mediul de analizor. Pe celula fotoelectrică cade un curent pulsatoriu de lumină și se produce un curent fotoelectric care este intensificat prin lămpi electronice.

Colorimetrul Țnilkip (fig. 70) are o funcționare continuă pe baza metodei diferențiale. El este înzestrat cu două celule fotoelectrice legate la un galvanometru. Lichidul de analizat trece continuu prin vasul său. Măsurarea se face în raport cu un lichid etalon, după metoda zero. La funcționarea automată, galvanometrul este înregistrator sau de contact. Se utilizează celule fotoelectrice de seleniu.

Absorbțiometrul Mordhelovici și Veinstoc funcționează prin metoda diferențială cu o singură celulă fotoelectrică. Discul se rotește cu 24 rot/s. O peniță înregistratoare înscrie deplasările proporționale cu diferențele de transparență a soluției față de soluția etalon.

Măsurătorul de culoare a fumului, reprezentant în fig. 71, se bazează pe absorbția luminii printr'un strat de fum; metoda de măsurare este diferențială, utilizând celule termoelectrice. Becul *1*, de 1 000 W, încărcat, pentru o mai lungă durată de funcționare, numai la 50 W, trimite, prin oglinda *2*.

lumina în canalul de fum; razele de lumină sunt reflectate pe oglinda concavă *3* şi trimise înapoi spre partea centrală a primei oglinzi plane. In partea centrală este o fereastră neacoperită cu strat reflector; razele care trec prin fereastră se adună în focarul unei lentile *5'*, unde este montată o celulă termoelectrică cu vid. O parte din raze este reflectată pe aceeaşi celulă termoelectrică; un galvanometru măsoară diferenţa dintre curenţii celulelor termoelectrice care au primit, una (*6*), energie radiată direct, iar cealaltă (*6'*), energie radiată atenuată de absorbirea, pe drumul parcurs de două ori, prin stratul de fum. Acul galvanometrului deviază proporţional cu diferenţa dintre curenţii celulelor termoelectrice. Se evită depunerea prafului în aparat, prin suflare cu un curent de aer. Galvanometrul indicator este înzestrat cu scală inelară sau funcţionează cu galvanometru înregistrator.

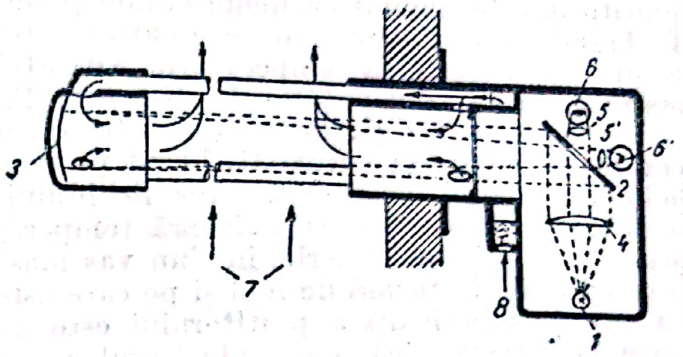


Fig. 71. Măsurător de culoare a fumului:
1 — bec; *2* — oglindă plană; *3* — oglindă concavă; *4* — lentilă pentru paralelizarea fascicolului; *5* şi *5'* — lentile pentru concentrarea pe celule termoelectrice; *6* şi *6'* — celule termoelectrice; *7* — aer de curăţire a prafului; *8* — gaze de ardere.

APARATE AUTOMATE PENTRU MĂSURAREA DENSITĂŢII

Densimetrul reprezentat în fig. 72 este format dintr'un plutitor cufundat într'un vas prin care trece, în mod continuu, lichidul de analizat, şi care este înzestrat cu un grătar pentru înlăturarea vârtejurilor, cu un vas separator de spumă şi cu un termometru pentru măsurarea temperaturii în momentul înregistrării densităţii. Precizia este de ±0,02 unităţi; aparatul este voluminos.

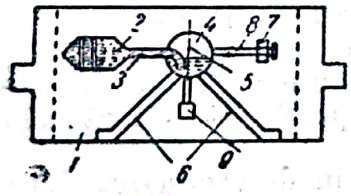


Fig. 72. Schema de principiu a aparatului automat pentru măsurarea densităţii lichidelor:
1 — vas; *2* — plutitor; *3* — tub; *4* — rezervor central care se poate roti pe axul *5*; *6* — suport; *7* — contragreutate care se poate deplasa pe braţul *8*; *9* — contragreutate pentru amplificarea rotaţiei întregului sistem mobil.

Densimetrul Ekhardt se compune dintr'un vas în formă de U, prin care trece lichidul de analizat şi în care este aşezat un areometru. Inregistrarea indicaţiilor se face periodic, de două ori pe minut; aparatul este mult mai sensibil decât alte areometre, deoarece nu are nicio încărcătură suplimentară. Aparatul înregistrează continuu variaţiile temperaturii şi poate fi înzestrat cu un dispozitiv de semnalizare a unei densităţi anormale sau cu dispozitive de reglare automată a densităţii. Desavantajul lui constă în faptul că nu compensează automat densitatea, în funcţie de temperatură.

Densimetrele cu compensare automată a temperaturii funcţionează pe principiul balanţei Mohr-Westphal. Lichidul care intră în aparat spală vasul cu lichid etalon. El egalizează temperatura acestuia şi, astfel, se compensează automat influenţa exercitată de temperatură. Dacă densitatea lichidului de analizat variază, balanţa iese din poziţia de echilibru şi devierile sunt înregistrate pe o bandă de hârtie. Intreaga aparatură poate fi executată din metale antiacide. Precizia aparaturii este de ± 0,03.

Determinările de densitate cu areometrul, termoareometrul, balanța Mohr-Westphal și cu picnometrul sunt descrise în STAS 35-49.

Densimetrul cu plutitor cufundat este format dintr'un vas de fontă, închis ermetic și înzestrat cu un plutitor. Lichidul de analizat trece în curgere laminară și ține în echilibru plutitorul care este umplut cu lichid etalon. Dacă densitatea lichidului de analizat variază, plutitorul își modifică poziția și, cu ajutorul unei bobine electrice, se transmite indicația pe un cadran.

Măsurarea densității nu este influențată de variația temperaturii, deoarece plutitorul este umplut cu lichid etalon și schimbul de căldură se face imediat. Lichidul etalon din plutitor se dilată și greutatea sa specifică se micșorează, compensând creșterea temperaturii. Aparatul se fabrică : ca indicator, ca înregistrator și ca transmițător la distanță. Precizia aparatului este de $\pm$ 2%.

Densimetrul O. G. Catznelson este un areometru cu plutitor de greutate constantă, complect cufundat, bazat pe modificarea artificială a temperaturii lichidului, astfel încât densitatea lichidului să rămână constantă. In loc să se măsoare densitatea, se măsoară temperatura. Lichidul de analizat trece, printr'un încălzitor electric, într'un vas măsurător în care este plasat un plutitor cilindric în formă de inel și pe care este fixat termometrul cu rezistență. La partea superioară a plutitorului este montată o lampă care ilumineaza o celulă fotoelectrică, dacă plutitorul este în poziție suficient de coborîtă. Când crește densitatea lichidului, plutitorul se ridică, întrerupe iluminarea celulei fotoelectrice, curentul fotoelectric scade și un releu, legat în circuitul tubului electronic amplificator, se declanșează, închizând contactele circuitului electric de încălzire. Cu creșterea temperaturii lichidului, se micșorează densitatea acestuia, plutitorul se afundă și lumina cade din nou asupra celulei fotoelectrice care, prin releu, deconectează curentul în încălzitorul electric. Când plutitorul este în stare de echilibru, densitatea lichidului este constantă ; temperatura lichidului, măsurată pe un logometru, este proporțională cu densitatea. Gradul de precizie, la măsurarea temperaturii cu termometrul cu rezistență, atinge 0,5°, iar măsurarea densității se poate face cu precizia de 0,0005. Consumul de energie pentru încălzit este de circa 50 W.

Determinarea densității gazelor este descrisă în STAS 1310-50. Principiul metodei constă în determinarea raportului dintre pătratul timpului de scurgere a unui anumit volum de gaz și cel a unui volum egal de aer, în condiții determinate. Viteza de scurgere este invers proporțională cu rădăcina pătrată a densității.

O altă metodă descrisă în STAS 1310-50 constă în determinarea densității gazului, cu ajutorul picnometrului.

APARATE PENTRU MĂSURAREA VISCOZITĂȚII

Viscozimetrele măsoară frecarea interioară care se produce în cazul unei deplasări relative. Viscozimetrele se bazează : pe măsurarea timpului scurs pentru a trece un anumit volum de lichid printr'un tub capilar, pe măsurarea momentului de torsiune datorit frecării stratului de lichid pe suprafața unui cilindru în mișcare de rotație, sau pe măsurarea duratei de cădere a unei bile grele printr'un strat de lichid.

Viscozimetrul cu discuri (fig. 73) se compune din două discuri fixate pe axe paralele și având o mișcare de rotație în aceeași direcție. Discurile sunt cufundate în mercur ; cavitatea interioară a unuia este umplută cu lichid etalon, iar a celuilalt cu lichidul căruia trebue să i se determine viscozitatea.

La rotirea discurilor, frecarea interioară a lichidelor pune în mișcare discurile așezate în cavitatea discurilor motoare. Cavitățile discurilor, umplute

cu lichid etalon, sunt separate de cavitățile discului umplut cu lichid de analizat, printr'un obturator hidraulic cu mercur. Dacă viscozitatea ambelor lichide este aceeași, discurile interioare rămân imobile, deoarece în piesa de legătură apar momente egale și îndreptate în sensuri opuse. Când viscozitatea lichidului de analizat este diferită de viscozitatea lichidului etalon, momentul de rotație al discurilor antrenate variază și, datorită diferenței acestor două momente, sistemul celor două discuri antrenate se învârtește în jurul axei lor, până când se echilibrează momentul activ cu un moment pasiv creat de un arc în spirală. Când sistemul ajunge în echilibru, se măsoară unghiul de rotire al întregului sistem, deoarece acesta este proporțional cu raportul dintre viscozitatea lichidului analizat și viscozitatea lichidului etalon. Influența temperaturii este compensată în mod automat, deoarece discul cu lichid etalon se plasează în curentul lichidului de analizat și egalizarea temperaturilor se produce repede, prin suprafața mare de schimb de căldură a discului, față de volumul redus de lichid etalon. Aparatul se construește cu bobină magnetică ca aparat indicator, înregistrator sau transmițător la distanță prin metode ohmice sau de inducție.

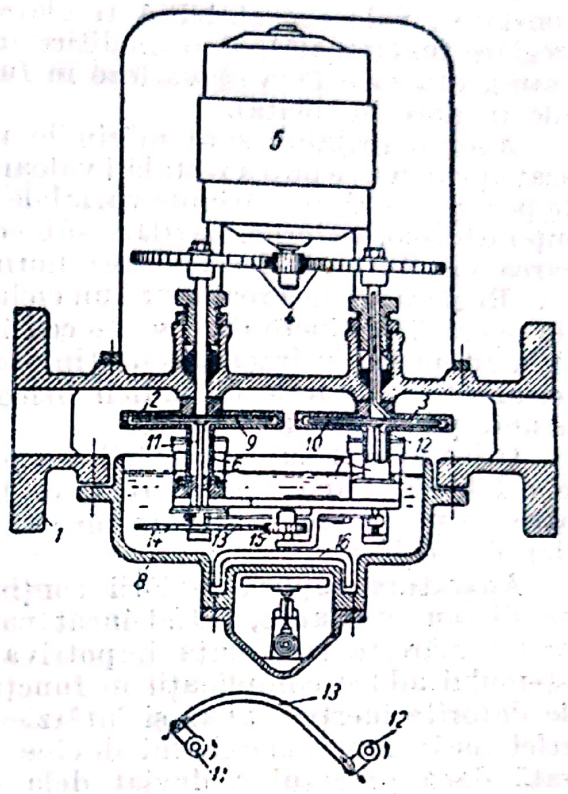


Fig. 73. Viscozimetru automat cu discuri: *1* — corpul viscozimetrului; *2* și *3* — discuri grele; *4* — transmisie cu agrenaje; *5* — electromotor; *6* și *7* — racorduri; *8* — baie de mercur; *9* și *10* — discuri de măsură; *11* și *12* — axele discurilor de măsură; *13* — tijă de legătură; *14* — inel dințat; *15* — roată dințată; *16* — cuplaj magnetic.

In STAS 117-49 sunt date metodele și aparatele de determinare a viscozității pentru produsele petroliere.

REGULATOARE AUTOMATE

GENERALITĂȚI

Se numește reglare acțiunea care are drept scop menținerea constantă a valorii unor mărimi fizice care influențează desfășurarea normală a unui proces. Reglarea poate fi de stabilizare, dacă tinde să mențină constantă valoarea parametrului, sau cifrică, când se tinde să se producă o serie de acțiuni consecutive, după care ansamblul supus reglării revine în starea inițială.

Reglarea și stabilizarea se pot face prin metode manuale sau automate. Procesul de reglare este asigurat printr'un dispozitiv numit regulator. Fiecare aparat sau mașină este condiționat de o serie de parametri. Funcționarea mașinii sau a aparatului este determinată de o serie de mărimi care își schimbă valoarea, în funcție de condițiile exterioare.

Scanned with OKEN Scanner

Mărimile variabile se împart în : indici de reglare, agenți reglabili și agenți de perturbare. Indicii de reglare sunt mărimile variabile care caracterizează desfășurarea normală a procesului ; dispozitivul de reglare trebue să mențină constantă valoarea stabilită (reglare independentă), să o modifice în timp (reglare funcțională), să o modifice în conformitate cu o lege (reglare de program), sau să o facă să varieze în funcție de modificările altei mărimi variabile (reglare implicită).

Agenții reglabili sunt mărimile variabile a căror valoare poate fi modificată pentru a se putea restabili valoarea normală a indicilor de reglare. Agenții de perturbare sunt mărimile variabile care își schimbă valoarea datorită influenței cauzelor externe, neaflate sub controlul operatorului și care, prin modificarea lor, turbură desfășurarea normală a procesului.

Reglarea ciclică realizează un ciclu continuu, repetat, al instalației, compus din operații distincte care se succed într'o anumită ordine. Operațiile și ciclul de lucru au loc în intervale de timp stabilite cu anticipație ; operațiile sunt declanșate în funcție de indicii fizico-chimici ai procesului sau de deplasarea vreunei piese din instalație.

Orice aparat supus reglării are proprietatea de a tinde spre o nouă stare de echilibru, după fiecare reglare. Datorită acestei proprietăți compensatoare, se poate face o reglare fără să se depășească valorile extreme ale indicilor de reglare.

Aparatura supusă reglării conține mase și capacități care acumulează energii sau substanțe, astfel încât variația stării de echilibru se face treptat. Inerția mărește rezistența împotriva perturbațiilor și ajută reglarea. Inerția sistemului aduce complicații în funcționarea regulatorului. Afară de întârzierile datorite inerției, apar și întârzieri în funcționarea însăși a regulatorului, astfel încât funcționarea lui devine neprecisă și indicele de reglare nu mai arată dacă procesul a deviat dela starea normală.

Agenții de perturbare acționează în anumite limite și în mod temporar, prelungit sau periodic. Perturbațiile temporare sunt caracterizate prin faptul că, după un interval scurt de timp, agentul perturbator revine la valoarea inițială și echilibrul se restabilește fără a fi nevoie de reglare.

Perturbațiile prelungite provoacă devierea dela valorile normale ale procesului și impun luarea unor măsuri pentru revenirea la condițiile normale.

Perturbările periodice provoacă oscilarea regulatorului și fac imposibilă reglarea.

Agentul de reglare poate să fie modificat în anumite limite, care trebue să fie mai largi decât limitele perturbărilor, deoarece, în caz contrar, reglarea nu ar mai fi posibilă la valorile extreme ale perturbării.

Prin reglare se menține valoarea indicilor de reglare între anumite limite ; se numește eroare de reglare, abaterile maxime ale indicelui de reglare, față de mărimea programată. Eroarea de reglare admisibilă este caracterizată, atât ca mărime, cât și ca durată, și, deaceea, aparatul supus reglării este studiat pentru a se preciza limitele perturbărilor, limitele de reglare și erorile de reglare admisibile.

Regulatoarele automate execută operația de reglare cu ajutorul unor dispozitive de măsură, coordonare și execuție.

Dispozitivele de măsură și coordonare măsoară variațiile indicelui de reglare față de mărimea programată și coordonează funcționarea elementelor regulatorului în funcție de această abatere și în concordanță cu ea.

Dispozitivele de execuție ale regulatorului acționează asupra agentului reglat, modificând valoarea parametrului în concordanță cu devierea indicelui de reglare.

Scanned with OKEN Scanner

Regulatoarele pot fi cu acţiune directă sau cu acţiune indirectă, după cum mecanismul de măsură şi coordonare este montat împreună cu mecanismul de execuţie sau este alimentat cu energie dela o altă sursă.

Regulatoarele sunt definite prin caracteristica ce arată dependenţa dintre poziţia organului de reglare şi valoarea indicelui de reglare. Caracteristica regulatorului trebue să aibă o cât mai mare înclinare faţă de axa absciselor pentru ca la deplasări mici ale organului de reglare, să corespundă modificări mari în valoarea indicelui de reglare.

Gradul de neuniformitate al regulatorului exprimă variaţia relativă a indicelui de reglare, care corespunde unei deplasări complecte a organului de reglare.

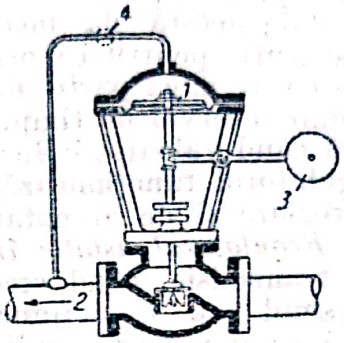


Fig. 74. Regulator astatic:
1 — membrană; *2* — pătrunderea presiunii; *3* — contragreutate; *4* — ventil.

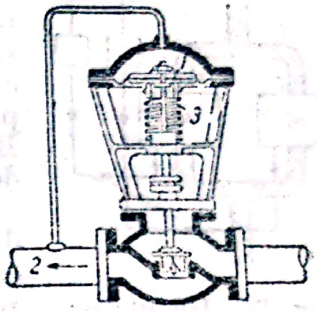


Fig. 75. Regulator static:
1 — membrană de măsură; *2* — pătrunderea presiunii; *3* — arc de reglare.

Când gradul de neuniformitate al regulatorului este egal cu zero, regulatoarele se numesc astatice; o modificare mică a indicelui de reglare trece organul de reglare în una dintre poziţiile extreme. Regulatorul astatic (fig. 74) este numit şi regulator cu două poziţii sau regulator deschis-închis. Aceste regulatoare sunt utilizate când trebue reglate aparate cu mare inerţie, deoarece, în sisteme cu inerţie mică, regulatorul astatic este supus la şocuri şi pune în stare de oscilaţie întregul sistem.

Când gradul de neuniformitate al regulatorului este mai mare decât zero, regulatorul se numeşte static (fig. 75). Deplasarea organului de reglare se face cu întârziere. Fiecărei valori a parametrului îi corespunde o anumită poziţie a aparatului de reglare.

Fiecare regulator are o anumită sensibilitate care corespunde valorii cu care trebue să se modifice indicele de reglare pentru a provoca deplasarea organului de reglare.

La procesele de reglare supuse variaţiilor, amplitudinea acestora trebue să descrească în timp, tinzând spre zero, pentru ca procesul de reglare să fie stabil. Dacă variaţiile au amplitudine constantă sau dacă apare tendinţa de mărire, se montează dispozitive speciale, numite dispozitive de reacţie, care transformă un sistem de reglare instabil într'un sistem stabil. Mecanismul de reacţie întârzie şi limitează deplasarea organului de reglare, astfel încât aduce sistemul, încet şi lin, în stare de echilibru.

Regulatoarele sunt *simple*, când se acţionează direct şi într'o singură treaptă asupra agentului supus reglării, sau *compuse*, când se acţionează în mai multe trepte.

La *regulatorul compus* (fig. 76), agentul supus reglării este împărţit în două ramuri *I*, *II* şi pe fiecare dintre ele se montează un mecanism de execuţie funcţionând dela un releu propriu. Dispozitivul de măsură şi coordonare are două valori de reglare pentru indicele de reglare. Fiecare mecanism de execuţie este cu două poziţii, deci conectează sau deconectează complect o parte din consumul total de agenţi supus reglării. Dispozitivul de măsură şi coordonare acţionează, la o anumită valoare a indicelui, asupra primului releu şi, la o valoare mai mare a indicelui, asupra celui de al doilea releu. Aceste

regulatoare se numesc regulatoare cu trei poziții, deoarece asigură agentului de reglare trei valori: minimă, normală și maximă. Se cunosc și regulatoare cu cinci sau șase poziții, pentru a se obține o reglare stabilă și lină, însă construcția aparatului se complică.

Regulatorul în trepte este un regulator static, cu caracteristică compusă, care, la o modificare a indicelui de reglare dela mărimea programată, acționează prin dispozitivul de măsură și coordonare asupra releului; acesta dă mecanismului de execuție un impuls scurt, pentru ca organul de reglare să se deplaseze cu o mică parte din cursa completă. După un anumit interval de timp, releul transmite un nou impuls, până când valoarea indicelui revine la valoarea normală. Regulatorul funcționează intermitent, având perioade de reglare și de acceptare.

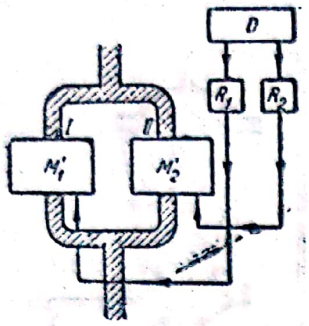


Fig. 76. Regulator compus:
M_1 și M_2 — mecanism de execuție; R_1 și R_2 — releu; D — dispozitiv de măsură și coordonare.

Regulatorul astatic în trepte deconectează o parte din transmisie, când crește valoarea indicelui, iar mecanismul cu o acțiune încetinită reduce impulsul până când valoarea indicelui revine la normal.

Regulatorul isodrom (fig. 77) are un sistem de reglare cu mecanism de execuție static și astatic, cu acțiune încetinită. El poate menține, cu precizie, o valoare programată a indicelui de reglare. Mecanismul static menține organul de reglare în poziție medie și, în caz de variație, intervine mecanismul de execuție cu acțiune încetinită, care reduce treptat impulsul. Valoarea indicelui de reglare este adusă la valoarea normală în mod lin și fără oscilație.

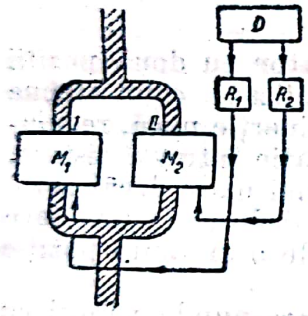


Fig. 77. Regulator isodrom:
M_1 — mecanism de execuție static; M_2 — mecanism de execuție astatic cu acțiune încetinită; R_1, R_2 — releu; D — dispozitiv de măsură și coordonare.

In tehnică se folosesc și regulatoare care funcționează după derivata întâi, întrucât acționează în funcție de viteza de modificare a indicelui de reglare. Se montează și regulatoare care funcționează după derivata a doua, adică după accelerația indicelui.

ORGANE DE REGLARE

Organele de reglare sunt părțile din dispozitivul de reglare care acționează în mod direct asupra agentului supus reglării. La reglarea prin stabilizare, agenții supuși reglării sunt debitele de fluide și, deaceea, organele de reglare vor fi piesele obturatoare ale conductelor: șubere, valve, supape și robinete.

Șuberele de reglare folosite în dispozitive sunt șubere rotunde de trecere, deoarece dau o obturație mai bună a gazelor cu impurități, depunerile și nu au tendința de înțepenire. Șuberul de strangulare nu este indicat ca organ de reglare, deoarece relația dintre variația secțiunii și unghiul de întoarcere este o funcțiune complexă. Efortul de deplasare a șuberului este necesar învingerii frecării și a reacției fluxului de lichid care se scurge. La diametri mari se va verifica axul șuberului la o încărcare egală cu diferența de presiuni, înmulțită cu suprafața șuberului. In poziții intermediare apare un moment de rotație, care tinde să închidă șuberul. Forța de închidere trebue să aibă un maxim în apropiere de poziția de închidere.

Valvele sunt utilizate în cazul când sunt căderi mici de presiune. Când au canale dreptunghiulare, există o dependență liniară între deplasarea valvei

și creșterea secțiunii. Reglarea se face numai în cadrul primei treimi a cursei, datorită strangulării curentului; deaceea, la reglările automate, mecanismul de execuție se bazează pe o deplasare a valvei, egală cu jumătate din cursa acesteia. Forța de deplasare provine din diferența de presiune, și trebue să învingă frecarea produsă în ghidaje.

Supapele sunt valabile pentru orice variații de presiuni; forma lor are un rol important în regulatoarele cu mai multe poziții. Regulatoarele cu două poziții sunt influențate numai de capacitatea de trecere a supapei. O supapă cu mai multe poziții este însă caracterizată prin corelația dintre variația cursei supapei, exprimată în procente din cursa complectă, și variația debitului prin supapă. Există două tipuri de caracteristice, și anume parabolice și logaritmice. Procesele de reglare pot fi caracterizate printr'o valoare constantă a raportului dintre debitul maxim și minim care trece prin supapă, sau prin menținerea constantă a unui raport al căderilor de presiune maxime și minime, înainte și după supapă.

ORGANE DE MĂSURĂ ȘI COORDONARE

Drept dispozitiv de măsură și coordonare poate fi folosit orice aparat de măsură și control capabil să creeze, în urma măsurării, un implus mecanic sau electric având o forță suficientă pentru deplasarea organului de reglare sau a releului. Se va ține seamă de faptul că, în dispozitivele de reglare, nu trebue să se măsoare indicii de reglare, ci numai să se mențină constantă în timp această valoare; deaceea, la dispozitivele de măsură și coordonare, pot să lipsească părțile indicatoare sau înregistratoare. Cele mai uzuale organe de măsură și coordonare sunt plutitorii, clopotele și membranele.

Plutitorii (fig. 78) se deplasează sub acțiunea unei forțe egale cu diferența dintre greutatea lichidului dislocat de plutitor și greutatea proprie a plutitorului. Pentru ca forța de deplasare a plutitorului să fie aceeași, la mișcarea ascendentă și descendentă, este necesar să se cufunde plutitorul cu jumătate din volumul său; rezultă că valoarea maximă a forței de deplasare este egală cu greutatea plutitorului. Pentru a se micșora variațiile de nivel, plutitorul se face cu înălțime mică și cu diametru mare, și i se dă o formă cilindrică, cu funduri sferice. Materialul din care se confecționează plutitorul trebue să fie rezistent la coroziune; interiorul plutitorului care funcționează în vase cu presiunea înaltă este pus în legătură cu mediul înconjurător. Greutatea plutitorului se ajustează cu plumb sau cu discuri metalice, pentru a i se îmbunătăți stabilitatea în lichid.

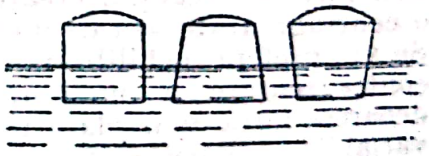


Fig. 78. Plutitori.

Clopotele (fig. 79) au o forță de deplasare egală cu produsul dintre diferența de presiune și suprafața activă a clopotului. Suprafața activă a clopotului este porțiunea tăiată în suprafața lichidului, de către pereții clopotului. Forța de deplasare este constantă, pe întreaga cursă a clopotului, numai la clopotul cilindric. Clopotele conice au forța de deplasare variabilă cu cursa, și sensul variază după cum baza mare este situată sus sau jos. Se poate micșora cantitatea de lichid de obturație, utilizând clopote sub formă de inel, ceeace duce la micșorarea suprafeței de evaporare a lichidului obturator. In funcție de presiune, se utilizează, drept lichid de obturație, apă, soluție de clorură de magneziu, glicerină, ulei de vaselină și mercur. Clopotul poate regla numai dacă există o forță de reacție exercitată de un arc sau de o contragreutate. Fiecărei valori a presiunii îi corespunde o poziție de echilibru a clopotului; forța de reacție trebue să fie variabilă cu strângerea arcului.

Forța variabilă de reacție, creată prin presiunea arcului, arată că mărimea deplasării nu depinde de greutatea pieselor mobile ci numai de sensibilitatea arcului, de variația presiunii sub clopot, de diametrul și grosimea pereților clopotului și de densitatea lichidului de obturație.

Membranele (fig. 80) sunt confecționate din material flexibil și neelastic, pentru presiuni joase, sau din metale, pentru presiuni înalte. Forța de deplasare a unei membrane plane, confecționată din material flexibil, variază brusc cu poziția membranei față de cursă. Dealungul cursei, forța de deplasare variază dela zero la unu, având o valoare egală cu o treime, la mijlocul cursei. Practic, se pot folosi 14% din valoarea cursei medii a membranei. Se încearcă mărirea forței de deplasare și a cursei prin construirea unor membrane în formă de inel. Membrana în formă de inel are partea ei mediană astfel, încât să nu mai fie flexibilă. Aceasta se realizează prin montarea, în porțiunea centrală a membranei, a două discuri rigide, având un diametru mai mic decât 0,8 din diametrul membranei. Se obțin o forță de deplasare de două ori mai mare și o cursă de regim dublă, variația forței de deplasare rămânând aceeași : $\pm 20\%$. Membranele în formă de inel au o sensibilitate mică și reglarea este neprecisă ; deaceea nu sunt folosite ca membrane măsurătoare. Măsurarea presiunii cu membrane este posibilă numai în prezența unei forțe de reacție, create de o contragreutate sau de un arc. Se va prefera echilibrarea cu contragreutate a membranei, deoarece forța de deplasare este variabilă și, dacă se face echilibrarea cu un arc de încovoiere, se mărește neuniformitatea. Arcurile prezintă avantajul unei mase mici, care reduce forțele de inerție ale sistemului. In regulatoarele de precizie se înlătură variația forței de strângere a arcului odată cu încovoierea lui, prin folosirea transmisiilor cu braț variabil. Membranele măsurătoare se așează vertical, pentru a se evita acumularea condensatului pe membrană. Se vor evita întinderea membranei, sub greutate proprie, și discurile rigide, prin montarea unor suspensoare speciale. La presiuni mai înalte decât 1 000 mm col. apă se utilizează membrane metalice, plane sau ondulate, care sunt mai puțin sensibile și au curse foarte mici. Se folosesc astfel de membrane în regulatoare cu acțiune

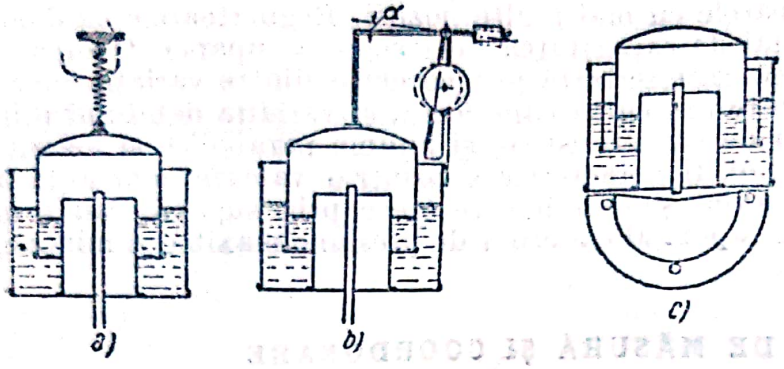


Fig. 79. Tipuri de clopote :
a — cu arc ; *b* — cu centru de greutate ; *c* — cu clopot dublu.

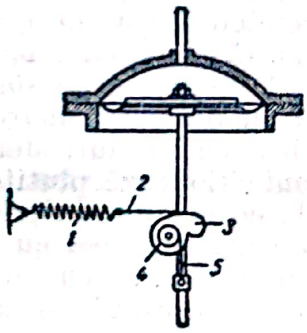


Fig. 80. Membrană de reglare cu arc, cu schimbarea brațului de pârghie :
1 — arc ; *2* — bandă de oțel ; *3* — camă elicoidală ; *4* — rolă ; *5* — lamele de oțel.

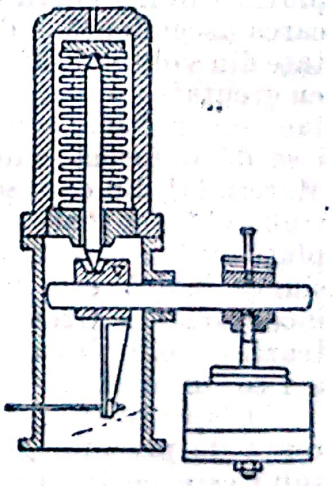


Fig. 81. Membrană cu silfon.

indirectă. Caracteristicele membranelor metalice depind de grosime, de modulul de elasticitate, de formă și de dimensiunile ondulațiilor. Se folosesc membrane complexe și silfoane (fig. 81), care măresc cursa membranelor metalice. In sistemele de măsură și de coordonare se pot folosi și tuburi Bourdon care acționează prin forța ce apare în tub sub acțiunea presiunii și nu prin deplasarea capului liber.

RELEE

Releele servesc ca piese intermediare între dispozitivele de măsură și coordonare, și dispozitivele de execuție ale regulatorului. Releele amplifică intensitatea impulsului primit. In funcție de energia folosită, se împart în relee hidraulice, electrice și mixte.

1. Relee hidraulice

Releele hidraulice folosesc energia aerului comprimat sau energia potențială a unui lichid. Fluidul de regim este comandat prin sertare care strangulează sau deviază jetul de lichid.

Sertarele echilibrate și robinetele sunt relee hidraulice acționate direct cu ajutorul unei piese măsurătoare a regulatorului. Frecările reduc sensibilitatea și precizia. Sertarele echilibrate au comandă bilaterală; se reduce frecarea prin rotirea continuă a sertarelor releului. Forțele de reacție nu se pot echilibra complect; ele exercită o acțiune contrară asupra părții măsurătoare a regulatorului, dacă nu se iau măsuri ca deplasarea releului să se facă cu ajutorul unui cadran mobil tip Reinecke.

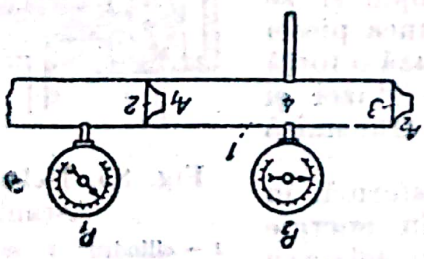


Fig. 82. Schema de principiu a releului Arc:

1 — conductă; *2* și *3* — difuzoare; *4* — spațiu de măsură a presiunii; P_1 și P_2 — manometre.

Releele cu strangulare Arc (fig. 82) sau *Ascania* sunt relee cu strangulare sau cu jet, care se bazează pe modificarea presiunii în conducta de legătură între două dispozitive de strangulare, în funcție de variația secțiunilor de trecere A_1 și A_2

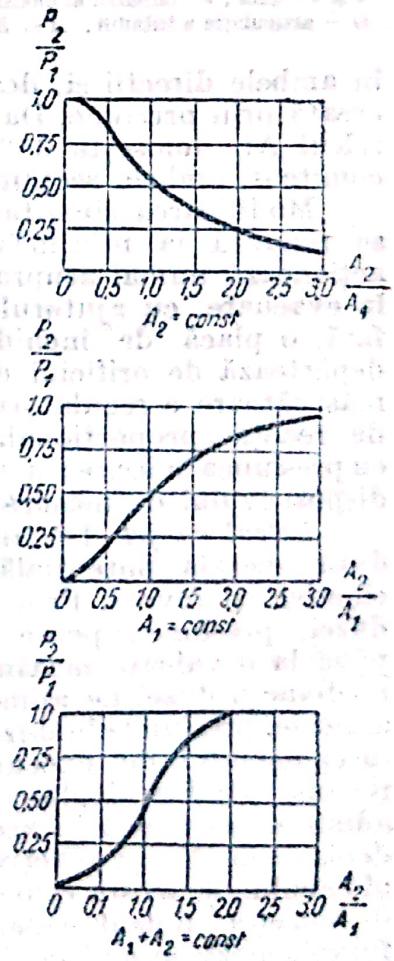


Fig. 83. Raportul presiunilor în releul Arc, în funcție de raportul secțiunilor.

la ambele dispozitive de strangulare. O conductă, prin care se scurge, prin presiune, un curent de fluid, are montate două dispozitive de strangulare. Se poate determina presiunea în sectorul de conductă, situat între cele două dispozitive de strangulare, pe baza condițiilor de egalitate a debitelor de fluid scurse. Presiunea dintre dispozitivele de strangulare depinde de presiunea inițială și de raportul secțiunilor celor două dispozitive de strangulare A_1/A_2. Se poate varia această presiune, modificând secțiunea unui dispozitiv de strangulare sau a ambelor, în mod concomitent. După modul în care se modifică raportul secțiunilor de strangulare, variază și curba raportului P_2/P_1 dintre presiunea în conductă și presiunea ei inițială (fig. 83).

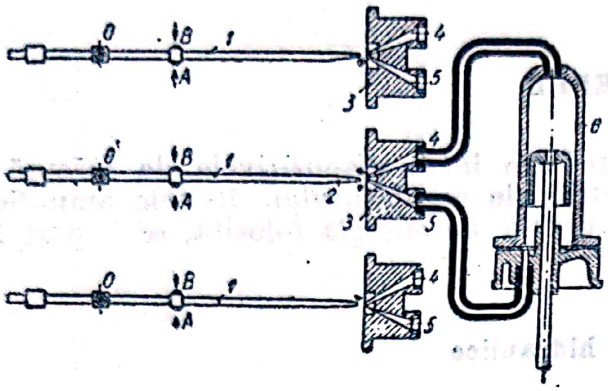


Fig. 84. Schema regulatorului Ascania:
1 — conductă; *2* — duză; *3* — bloc receptor cu duze; *4* și *5* — duze; *6* — cilindru al mecanismului de comandă; *O* — articulație a tubului; *A* și *B* — puncte de fixare.

Releul Arc comunică presiunea pe o față a membranei mecanismului de execuție, cursa înapoi fiind realizată cu arc sau contragreutate. Se va urmări să se obțină o viteză de reglare identică în ambele direcții și, deaceea, forța arcului se ia egală cu jumătate din forța creată prin presiune. Dacă se modifică secțiunea unui dispozitiv de strangulare, releul Arc folosește 35% din presiunea inițială, iar dacă se modifică, concomitent, ambele secțiuni, se utilizează 50% din presiune.

Modificarea simultană a celor două secțiuni complică releul și, deaceea, se renunță la mărimea forței de deplasare. Se acționează numai asupra secțiunii de strangulare, la evacuare, cu ajutorul unei duze care are, în față, o placă de închidere ce se apropie și se depărtează de orificiul duzei, sub acțiunea piesei măsurătoare a regulatorului. Jetul creează o forță de reacție proporțională cu secțiunea duzei și cu presiunea la ieșire; această forță este transmisă dispozitivului de măsură.

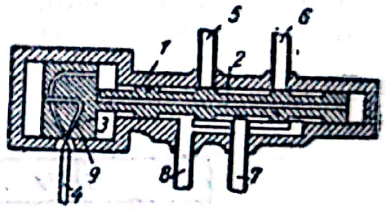


Fig. 85. Releu secundar Ascania:
1 — cilindru; *2* — sertar cu piston; *3* — piston de dirijare; *4* — tub pentru jet; *5* și *6* — tuburi pentru mecanismul de comandă; *7* — tub de alimentare; *8* — tub de preaplin; *9* — canale în piston.

Releul cu jet Ascania (fig. 84) transformă, în duză, energia potențială a fluidului în energie cinetică, și invers. Prin devierea jetului dela axa duzei, presiunea poate fi modificată dela zero până la o valoare maximă. In cazul unei poziții mediane a duzei de alimentare față de duzele de admisie, presiunile în duze sunt identice și pistonul mecanismului de execuție se află în stare de repaus. Când se deplasează duza de alimentare spre una dintre duzele de admisie, presiunea în aceasta crește și pistonul mecanismului de execuție se deplasează. Forța reactivă a jetului trece totdeauna prin axul de articulație al tubului, și acesta este deplasat, cu un efort foarte mic, de către dispozitivul de măsură. Releul Ascania nu prezintă pericolul de astupare a canalelor și funcționează numai cu lichid, pe când releul Arc poate lucra cu lichid sau cu aer comprimat. In cazul când mecanismul de execuție trebue să aibă o forță foarte mare, se folosesc relee secundare amplificatoare (fig. 85). Aceste relee sunt cuplate, deobicei, cu relee primare. Un sertăraș realizează cuplarea

succesivă a mecanismului de execuţie cu o ţeavă prin care trece un lichid de regim. Releele secundare complică regulatorul şi reduc gradul de siguranţă. Amplificatoarele produc o întârziere, în acţionare, a mecanismului de execuţie faţă de impulsul de reglare, micşorând stabilitatea reglării şi pot provoca oscilarea sistemului.

2. Relee electrice

Releele electrice sunt utilizate când dispozitivul de măsură transformă variaţiile indicelui de reglare în impulsuri electrice sau când mecanismul de execuţie al regulatorului este pus în funcţiune cu ajutorul energiei electrice.

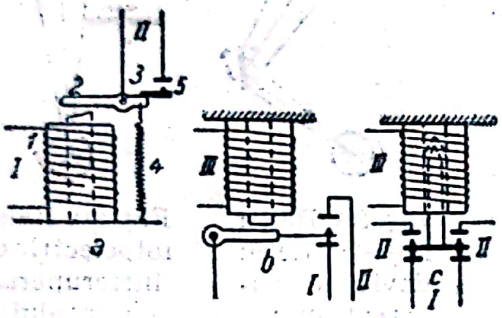


Fig. 86. Scheme ale releelor electromagnetice:

a) 1 — electromagnet; 2 — indus; 3 — ax; 4 — arc; 5 — contact; *I* — circuit de comandă; *II* — circuit de regim; *b)* şi *c)* *I* — circuit primar de regim; *II* — circuit secundar de regim; *III* — circuit de comandă.

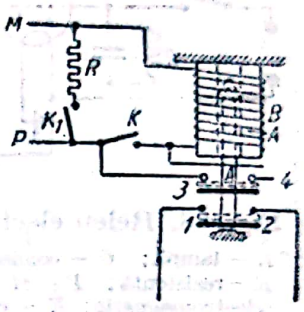


Fig. 87. Circuit cu autoblocare:

A — indus; *B* — bobină de excitaţie; *P* şi *M* — circuit de comandă; *R* — rezistenţă şuntată; *K* şi K_1 — contacte; 1 şi 2 — contacte ale circuitului de lucru; 3 şi 4 — contacte de blocare.

Releele electrice au o mare adaptabilitate şi, deaceea, se pot face toate combinaţiile necesare reglării şi conducerii proceselor complexe. Cu ajutorul lor se pot face transmisii la distanţe mari, fără întârzieri în transmiterea impulsurilor de reglare.

Se deosebesc relee electromagnetice, magnetoelectrice, electrodinamice, de inducţie, electronice, fotoelectrice şi termice.

Releele electromagnetice (fig. 86) se bazează pe magnetizarea unui miez de fier şi pe trecerea curentului electric, indus de acesta. Releul realizează conectarea şi deconectarea circuitului curentului de regim. Releele pot să fie cu un contact, cu două contacte sau cu mai multe contacte. Faţă de poziţia contactelor, în releul fără curent se disting relee cu contacte normal conectate şi relee cu contacte normal neconectate. Revenirea în poziţia iniţială se face sub acţiunea unui arc sau sub acţiunea greutăţii proprii, în timpul când curentul nu trece prin releu. Indusul poate avea o mişcare de translaţie sau o mişcare de rotaţie faţă de axa lui. Se întâlnesc şi relee cu autoblocare (fig. 87) care rămâne excitată până la primirea unui impuls de deblocare.

Releele de timp conectează contactele de regim după trecerea unui anumit timp dela primirea impulsului de comandă. Aceasta se realizează prin frânarea rotorului indus cu ajutorul unui volant, prin forţă de inerţie, a unei roţi cu palete care întâmpină rezistenţa aerului sau a unui amortizor cu lichid.

Timpuri îndelungate sunt realizate cu mecanisme de ceasornic sau cu motoare Worren.

Relecle electronice (fig. 88) se bazează pe amplificarea impulsurilor electrice slabe, cu ajutorul lămpilor triode cu un coeficient de amplificare de circa 3 000. Se pot folosi impulsuri foarte slabe care nu consumă curent din circuitul dispozitivului de măsură. Se pot realiza relee electronice de timp. Relecle fotoelectrice utilizează celule fotoelectrice cu devierea (fig. 89) sau cu întreruperea curentului (fig. 90).

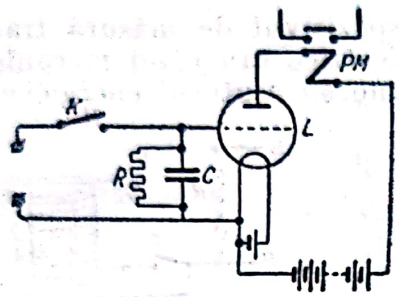


Fig. 88. Releu electronic : *L* — lampă ; *C* — condensator ; *R* — rezistență ; *P* și *M* — releu electromagnetic ; *K* — contact.

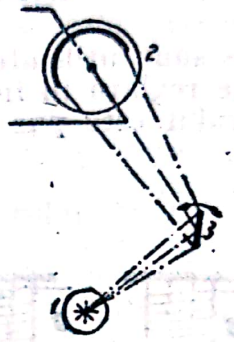


Fig. 89. Releu fotoelectric cu devierea curentului : *1* — sursă de lumină ; *2* — fotoelement ; *3* — oglindă rotativă.

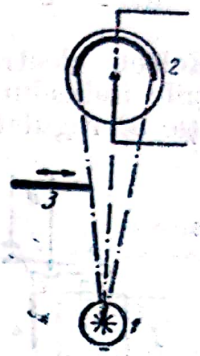


Fig. 90. Releu fotoelectric cu întreruperea curentului : *1* — sursă de lumină ; *2* — fotoelement ; *3* — ecran mobil.

MECANISME DE EXECUȚIE

Mecanismele de execuție sunt aparate capabile să desvolte forța necesară deplasării organului de reglare al regulatorului. Mecanismele de execuție se clasifică, după energia folosită, în mecanisme mecanice, hidraulice și electrice.

Mecanismele mecanice sunt hidrostatice și se împart în mecanisme cu plutitor și cu clopot. Ele sunt folosite în regulatoarele cu acțiune directă și cumulează funcțiunile de dispozitiv de măsură și coordonare, și de mecanism de execuție. Când indicele de reglare variază, se produce deplasarea plutitorului sau a clopotului care, fiind legat rigid de organul de reglare, îl deplasează.

Mecanismele hidraulice iau energia dela un lichid sub presiune sau dela aer comprimat. Ele se împart în mecanisme cu membrană și cu piston. Mecanismele de execuție cu membrană sunt utilizate în regulatoare cu acțiune directă sau indirectă. La regulatoarele cu acțiune indirectă, mecanismele de execuție cu membrană au dimensiuni mai mici, deoarece folosesc, drept sursă de energie exterioară, fluide cu presiuni înalte, și se pot deci adopta pentru forțe de deplasare suficiente. Mecanismele cu membrană au funcționare unilaterală și cursa înapoi este realizată cu contragreutăți sau cu arcuri. Mecanismul unilateral este avantajos, deoarece nu are dispozitiv de etanșare ; el necesită, însă, un consum de energie mare pentru a învinge rezistența organului de reglare și a contragreutăților. Practic, contragreutatea se ia egală cu forța de deplasare a organului de reglare și, deci, forța desvoltată de membrană trebue să fie egală cu dublul acesteia. Mecanismele de execuție cu membrană și acțiune dublă necesită o forță a membranei de două ori mai mică. Membranele plane dau curse scurte și, deaceea, sunt folosite în regulatoare cu două sau trei poziții. Regulatoarele cu mai multe poziții folosesc silfoane, care asigură o cursă mărită.

Mecanismele de execuţie cu piston şi acţiune bilaterală sunt acţionate de un lichid sau de aer.

Mecanismele de execuţie electrice se împart în electromotoare şi electromagnetice. Mecanismele electromotoare au un electromotor care, cu ajutorul unui reductor sau al unei transmisii cu pârghii, deplasează organul de reglare. Se deosebesc mecanisme de execuţie cu două sau trei poziţii şi mecanisme de balansare cu unul sau două motoare.

Mecanismele de execuţie cu poziţii asigură organului de reglare poziţiile extreme de închidere sau de deschidere complectă şi, eventual, poziţia medie corespunzătoare valorii nominale a indicelui de reglare. Mecanismele de balansare sunt mecanisme cu mai multe poziţii, deoarece oprirea supapei este posibilă în orice poziţie intermediară. Organul de reglare se deplasează rapid pe o anumită porţiune a cursei, urmând ca deplasarea ulterioară să se facă în trepte mici, în mai multe reprize.

Mecanismul cu două poziţii, reprezentat în fig. 91, are un motor de putere mică; nu se poate modifica raportul de transmisie a reductorului pentru a face să varieze viteza de deplasare a supapei. Mecanismele de balansare, având mişcarea în două reprize, aduc indicele de reglare în mod lin la valoarea nominală, fără fenomene de suprareglare.

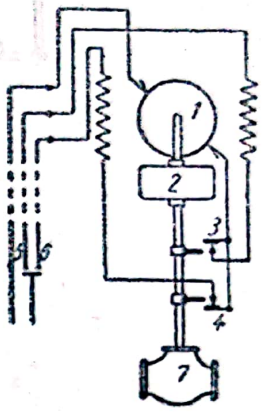


Fig. 91. Mecanism de execuţie cu două poziţii:
1 — electromotor; *2* — tijă cu reductor; *3* — contact maximal; *4* — contact minimal; *5* şi *6* — contact de pornire; *7* — organ de reglare.

Mecanismele electromagnetice de execuţie se bazează pe un electromagnet similar magneţilor de frânare. Indusul electromagnetului se leagă, printr'un sistem de pârghii, la tija supapei sau la alt organ de reglare. Mecanismele electromagnetice au, deobicei, numai două poziţii, şi sunt utilizate la închiderea sau la deschiderea supapelor de dimensiuni mici, deoarece, la supape mari, instalaţia devine voluminoasă, necesită curenţi de pornire de mare intensitate şi nu se poate folosi curent alternativ. Se poate realiza un mecanism cu trei poziţii, dacă se utilizează doi electromagneţi.

CUPLAJE INVERSE

Cuplajul invers este dispozitivul care realizează acţiunea mecanismului de execuţie sau a organului de reglare asupra dispozitivului de măsură şi coordonare, în vederea excluderii posibilităţii unei suprareglări, adică a unei deplasări a organului de reglare pe o porţiune mai mare decât aceea care este necesară pentru ca indicele de reglare să revină la valoarea normală.

In sistemele cu inerţie mică, fenomenele de suprareglare şi de oscilaţie se întâlnesc frecvent. Sunt întârzieri ale dispozitivului de măsură şi coordonare, ale regulatorului, ale acţiunii asupra agentului supus reglării, care pot duce la mărirea amplitudinii oscilaţiei indicelui şi, deci, la o acţiune necontrolată a regulatorului. Cuplajul invers încetineşte reglarea, o face lină şi aduce indicele de reglare la valoarea normală, fără salturi. Mecanismele de cuplaj invers se împart în mecanisme rigide sau elastice şi, din punct de vedere constructiv, în mecanisme mecanice, hidraulice şi electrice.

Cuplajul invers rigid (fig. 92) este folosit în regulatoarele de viteză şi nu este utilizat în procesele tehnologice, deoarece provoacă oscilaţii brusce ale regulatorului. Se aplică, deobicei, cu transmisii hidraulice.

Cuplajul invers elastic (fig. 93) poate fi cu pârghii sau hidraulic și se realizează, deasemenea, cu ajutorul unor membrane măsurătoare, care asigură

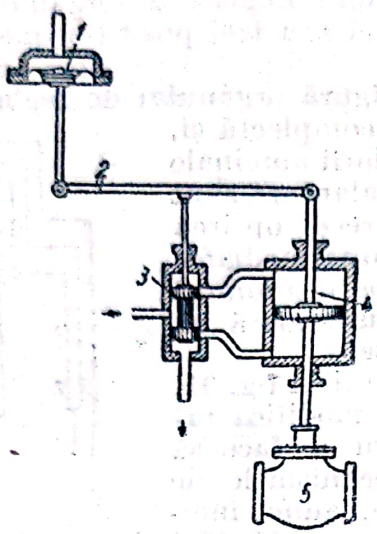


Fig. 92. Cuplaj invers rigid:
1 — membrană de comandă; *2* — pârghie; *3* — releu cu sertar; *4* — mecanism de execuție; *5* — organ de reglare.

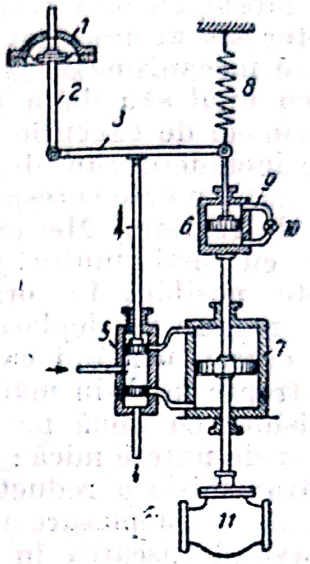


Fig. 93. Cuplaj invers elastic:
1 — membrană de comandă; *2* — tijă; *3* — pârghie; *4* — tija sertarului; *5* — releul sertarului; *6* — supapă hidraulică; *7* — mecanism de execuție cu piston; *8* — arc; *9* — canalul supapei; *10* — regulator; *11* — organ de reglare.

curgerea sau admiterea lichidului în sistem, printr'un orificiu reglabil. Revenirea releului în poziție medie se face cu întârziere.

Cuplajul invers electric poate fi realizat rigid sau elastic. Cuplajul invers electric rigid (fig. 94) se realizează cu releu diferențial, la care se conectează, paralel, două potențiometre. Un motor reversibil funcționează pentru a închide și a deschide o supapă. Odată cu supapa se deplasează și cursoarele potențiometrelor și se restabilește echilibrul dintre curenți, permițând rotorului releului să ocupe o poziție medie, corespunzătoare deconectării contactelor și opririi motoarelor.

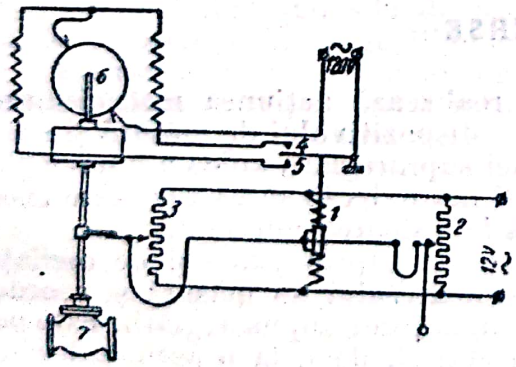


Fig. 94. Cuplaj invers electric, rigid:
1 — releu diferențial; *2* și *3* — potențiometre; *4*, și *5* — contacte; *6* — motor reversibil; *7* — organ de reglare.

Cuplajul invers electric elastic se realizează, deasemenea, cu un releu diferențial, care are conectate, paralel, potențiometre, cu deosebirea că cursorul este legat la tija supapei, cu ajutorul a două membrane silfonice, umplute cu lichid și legate între ele printr'un canal cu supapă reglabilă de strangulare. Reglarea elastică inversă se realizează prin elasticitatea proprie a silfoanelor.

TIPURI DE REGULATOARE

1. Regulatoare cu acţiune directă

Regulatoarele cu acţiune directă modifică indicele de reglare prin deplasarea organului de reglare proporţional cu devierea acestuia faţă de valoarea normală. Se pot utiliza regulatoare cu acţiune directă numai la parametri care, variind, pot crea un impuls suficient de putere. Parametrii care pot fi folosiţi la regulatoarele cu presiune directă sunt : nivelul lichidului, presiunea şi temperatura.

Regulatoarele cu acţiune directă se împart în regulatoare cu plutitor, cu clopot sau cu membrană.

Regulatoarele cu plutitor sunt utilizate la reglarea nivelului unui lichid, pe când regulatoarele cu clopot sau cu membrană sunt utilizate la reglarea presiunii şi a debitului. Reglarea temperaturii se realizează cu dispozitive cu membrană.

Regulatoarele cu plutitor se bazează pe principiul conform căruia, când variază nivelul unui lichid pe care pluteşte un plutitor, se poate deplasa, printr'un sistem de pârghii, şi organul de reglare legat de el. Inerţia plutitorului este echilibrată de mişcarea lichidului şi reglarea este stabilă. Frecările în dispozitivele de etanşare, în ghidaje şi articulaţii provoacă o acţiune dăunătoare, deoarece reţin plutitorul, când a variat nivelul, deplasarea făcându-se când a apărut o forţă de deplasare suficientă pentru învingerea rezistenţelor de frecare. Forţele de frecare sunt mai mici în mişcare, decât în stare de repaus ; datorită acceleraţiei, plutitorul se deplasează mai mult decât ar trebui să corespundă variaţiei de nivel. Se produc variaţii prelungite şi, deaceea, constructiv, trebue să se reducă punctele de frecare şi să se micşoreze valoarea lor de cuplu rezistent.

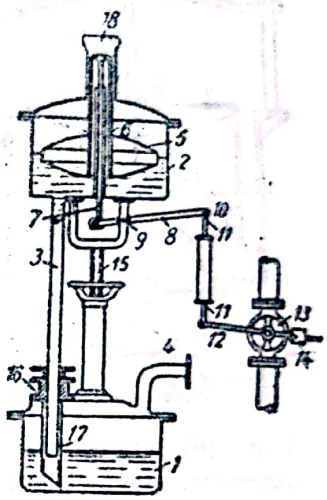


Fig. 95. Regulator de presiune :

1 şi *2* — vase ; *3* — tub de legătură ; *4* — tub de pătrundere a presiunii ; *5* — plutitor ; *6* — racord ; *7* — tijă ; *8* — pârghie ; *9* — axul pârghiei ; *10* — articulaţie ; *11* — tijă ; *12* — braţul supapei ; *13* — organ de reglare ; *14* — contragreutate ; *15* — ax filetat ; *16* — presetupă ; *17* — tub telescopic ; *18* — tub de legătură cu atmosfera.

Regulatorul de presiune reprezentat în fig. 95 serveşte la reglarea presiunii în aparatele de distilare şi rectificare, şi se compune dintr'un manometru de lichid cu plutitor, care comandă direct ventilul de abur de încălzire al aparatului. Presiunea aburului în aparat acţionează asupra manometrului şi deplasează plutitorul care acţionează asupra supapei de reglare. Regulatorul este foarte sensibil, sezisând variaţii de presiune egale cu 50 mm col. apă, şi putând regla presiuni până la 2 000 mm col. apă.

Regulatoarele cu clopot servesc la reglarea presiunii, care deplasează clopotul ce acţionează organul de reglare, strangulând curentul de gaz, a cărui presiune este reglată. Aceste regulatoare sunt utilizate în cazul presiunilor mai joase decât 3 kgf/cm². Lichidul de obturaţie este apa, glicerina, uleiul şi, la presiuni înalte, mercurul.

Regulatorul de presiune cu şuber echilibrat se montează pe conducte cu diametrul mare, cu presiune iniţială până la 1 000 mm col. apă, care trebue să fie reglată în limitele a circa 100 mm col. apă. Precizia reglării este de 1 mm col. apă, dacă nu sunt variaţii brusce de presiune în conductă.

Regulatorul cu clopot poate acţiona un şuber de tip cu jaluzele, pentru a regla tirajul în canalele de cărămidă.

Scanned with OKEN Scanner

Regulatorul cu clopot şi supapă cu două scaune (fig. 96) serveşte la reglarea în intervalul de circa 100 mm col. apă. Reglarea presiunii de regim se face prin montarea unor greutăţi suplimentare pe clopot. Supapa cu două scaune are caracteristică parabolică.

Regulatoarele cu membrană servesc la reglarea presiunii, a vidului şi a temperaturii. Membrana asigură regulatoarelor cu acţiune directă o funcţionare în limite mai mari de presiune şi la debite mai mari. Regulatoarele cu membrană sunt echipate cu supape cu două scaune. Reglarea se poate face înainte sau după regulator, după cum creşte sau descreşte secţiunea supapei, la mărirea presiunii. Supapele sunt descărcate printr'o membrană suplimentară. Se montează o membrană pentru a se evita garnituri de etanşare la tija supapei şi, deci, pentru a se mări sensibilitatea sistemului. Regulatorul reprezentat în fig. 97, pentru presiuni înalte, are, între membrană şi supapă, transmisii cu pârghii.

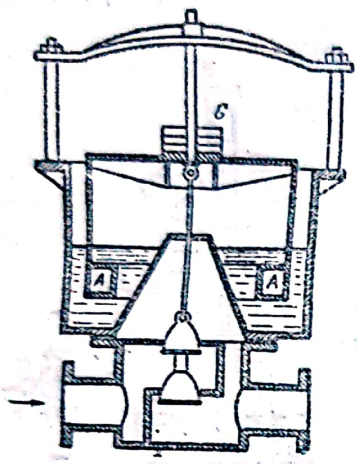


Fig. 96. Regulator de presiune cu clopot şi supapă cu două scaune:
A — plutitor; G — greutăţi.

Regulatoarele de temperatură cu acţiune directă şi cu membrană (fig. 98) se bazează pe variaţia tensiunii vaporilor lichidului termometric. Cu ajutorul unui arc, se poate adapta regulatorul la diferite temperaturi. Membrana este legată direct cu tija supapei de reglare şi, în cazul deformării membranei la schimbarea temperaturii, se deplasează supapa de reglare. Intervalul de reglare este de 25 °C şi eroarea de reglare este de circa ± 6%, în funcţie de diametrul supapei şi de presiunea agentului reglat. Termoregulatoarele funcţionează cu două poziţii şi sunt indicate în sistemele cu mare inerţie termică.

2. Regulatoare cu acţiune indirectă

Regulatoarele cu acţiune indirectă au o sursă constantă de energie şi, deci, nu depind de intensitatea impulsului măsurării. Datorită acestui fapt, ele sunt folosite la reglarea oricărui parametru al procesului tehnologic. care poate fi măsurat. Regulatoarele cu acţiune indirectă se clasifică în regulatoare de nivel, regulatoare de presiune şi debit, regulatoare de temperatură şi regulatoare speciale pentru greutate specifică, aciditate, coloraţie, transparenţă, compoziţie, etc. Din punct de vedere constructiv, regulatoarele pot fi hidraulice, electrice şi electrohidraulice.

Regulatorul de nivel Arc (fig. 99) este cu plutitor şi cu releu pneumatic. Când variază nivelul lichidului, plutitorul se deplasează şi închide regulatorul de strangulare al releului Arc, care acţionează asupra mecanismului de execuţie prin supapa de reglare pe care o deplasează, micşorând sau mărind alimentarea cu lichid a aparatului. Releul regulatorului de nivel se compune dintr'un dispozitiv dublu de strangulare.

Regulatorul de nivel cu comandă electrică măsoară poziţia nivelului cu un manometru diferenţial cu mercur, înzestrat cu un transmiţător de inducţie. Aparatul secundar este de tipul aparatelor cu contact şi cu înregistrarea indicaţiilor; el transmite impulsul de comandă unui mecanism de execuţie balansor, cu motor, care acţionează asupra supapei de reglare, menţinând nivelul constant.

Regulatoarele de presiune şi de debit sunt identice, din punct de vedere constructiv, deoarece, deobicei, debitele se deduc dintr'o măsurare de pre-

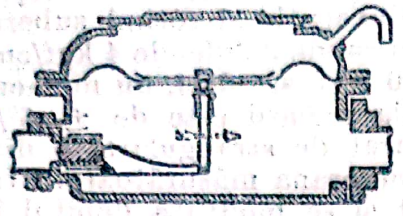


Fig. 97. Regulator cu membrană.

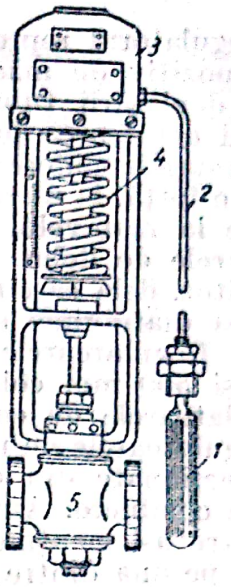


Fig. 98. Regulator de temperatură cu acţiune directă şi cu membrană:

1 — maşon termic; *2* — tub capilar; *3* — membrană cu silfon; *4* — supapă de reglare; *5* — organe de reglare.

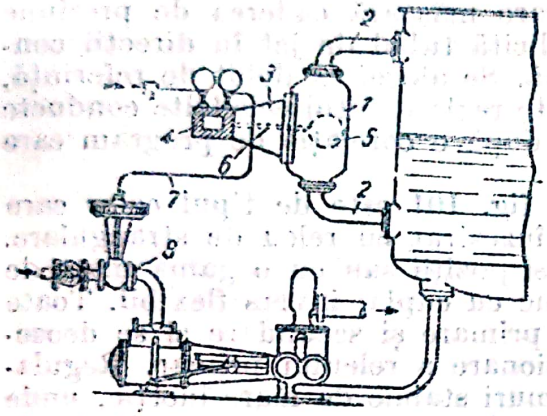


Fig. 99. Regulator de nivel Arc:

1 — corp; *2* — tub de legătură; *3* — parte conică; *4* — releu; *5* — plutitor; *6* — pârghia plutitorului; *7* — conductă de reglare; *8* — organ de reglare.

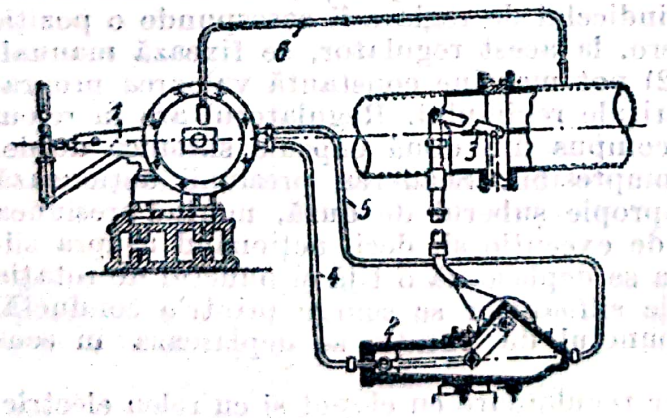


Fig. 100. Regulator de presiune cu releu Ascania:

1 — regulator; *2* — mecanism de execuţie cu manivelă; *3* — registru de reglare; *4* şi *5* — conducte de comandă; *6* — tub de transmitere a presiunii.

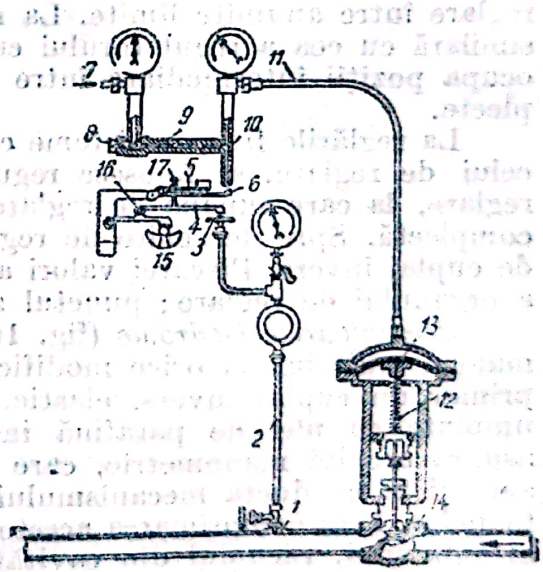


Fig. 101. Regulator de presiune:

1 — racord pentru presiune; *2* — tub; *3* — membrană; *4*, şi *5* — transmisie cu pârghii; *6* — camă; *7* — intrarea aerului comprimat; *8* — ventil; *9* — tub de legătură; *10* — ventil; *11* — conductă de comandă; *12* — arc; *13* — membrana mecanismului de execuţie; *14* — ventil de reglare; *15* — excentric; *16* — axul pârghiei; *17* — şurub de reglare.

Scanned with OKEN Scanner

siune. Regulatorul reprezentat în fig. 100 are un releu cu jet și utilizează, drept dispozitiv de măsură, o membrană care rotește tubul cu jet primar. Datorită deplasării tubului, presiunea fluidului pe una dintre linii crește, provocând deplasarea pistonului mecanismului de execuție și rotind șuberul de reglare spre închidere sau spre deschidere. Cu o presiune de ulei de 4 kgf/cm² se obține o forță, la mecanismul de execuție, de 200 kgf și, deci, un moment de rotație la manivelă, de circa 20 kgfm. Precizia reglării este de ± 5%. Regulatoarele de debit Ascania utilizează, ca aparat de strangulare, o diafragmă Pitot, dela care se iau presiunile pentru membrana măsurătoare. Prin încovoierea diafragmei se deplasează tubul de jet și se modifică debitul în conductă. Regulatoarele de debit se construesc pentru căderi de presiune între 75 și 500 mm col. apă.

Regulatoarele de corelație între debitele pe două conducte sunt identice cu regulatoarele de presiune și debit, cu deosebirea că organele de măsură sunt confecționate din două membrane, care măsoară căderea de presiune pe ambele conducte. Ambele membrane solicită tubul de jet în direcții contrare, pentru a-l menține în poziție mediană. Se alege, ca debit de referință, debitul de pe una dintre conducte; se poate regla debitul celeilalte conducte în funcție de variațiile debitului principal, după o corelație de program care poate varia între 0,45 și 2,23.

Regulatorul de presiune reprezentat în fig. 101 este de tipul celor care reglează presiunea după regulator, și este înzestrat cu releu de strangulare. Regulatoarele se fac cu două poziții, cu trei poziții sau cu o gamă mare de reglare. Se montează și regulatoare isodrome cu cuplaj invers flexibil. Toate aceste regulatoare au relee de strangulare primare și secundare și se deosebesc între ele numai prin modul de funcționare a releului primar. Regulatoarele cu două poziții sunt folosite la regimuri stabile de mare inerție, unde precizia reglării nu are un rol deosebit și trebue să se mențină indicele de reglare între anumite limite. La regulatorul cu trei poziții, funcționarea este similară cu cea a regulatorului cu două poziții, dar supapa de reglare poate ocupa poziții intermediare între poziția deschiderii și cea a închiderii complecte.

La reglările fine, în sisteme cu inerție mică și cu variații brusce al indicelui de reglare, se folosesc regulatoare proporționale, cu o zonă largă de reglare, la care supapa de reglare se deplasează pe două treimi din cursa ei complectă. Spre deosebire de regulatorul cu două poziții, ele au mecanisme de cuplaj invers. Fiecărei valori a indicelui de reglare îi corespunde o poziție a organului de reglare; punctul zero, la acest regulator, se fixează manual.

Regulatoarele isodrome (fig. 102) pot menține constantă valoarea programată a indicelui, la orice modificări ale regimului. Regulatorul are în releul primar un cuplaj invers, elastic, compus din două capsule silfonice duble, umplute cu ulei de parafină incompresibil. Scăderea presiunii acționează asupra arcului manometric, care apropie șuberul de duză, mărind presiunea aerului în conducta mecanismului de execuție și, deci, acționând asupra silfoanelor. Prin comprimarea acestora se deplasează o tijă și punctul de rotație al șuberului. Lichidul din cavitățile silfoanelor se scurge printr'o conductă, presiunea egalându-se treptat; punctul de rotație se deplasează în sens contrar.

Pentru presiuni joase se folosesc regulatoare cu clopot și cu releu electric. Releul electronic UO-104 (fig. 103) are două lămpi triode; în circuitele lor s'au intercalat relee de mare rezistență, cu contacte normale conectate, care comandă demaroarele magnetice ale motorului reversibil de execuție. In circuitul motorului este conectată, în serie, o frână magnetică; în momentul deconectării, aceasta frânează, pentru a evita suprareglarea sub acțiunea for-

ţelor de inerţie ale maselor în rotaţie. Sub acţiunea presiunii, care a variat dela valoarea programată, se stabileşte un contact care trimite tensiune de negativare la grila unei lămpi şi provoacă o scădere bruscă a curentului în circuitul anodic al lămpii, deci şi în releul care se va conecta şi va declanşa demarorul. Motorul se învârteşte până când presiunea se ridică la cea nor-

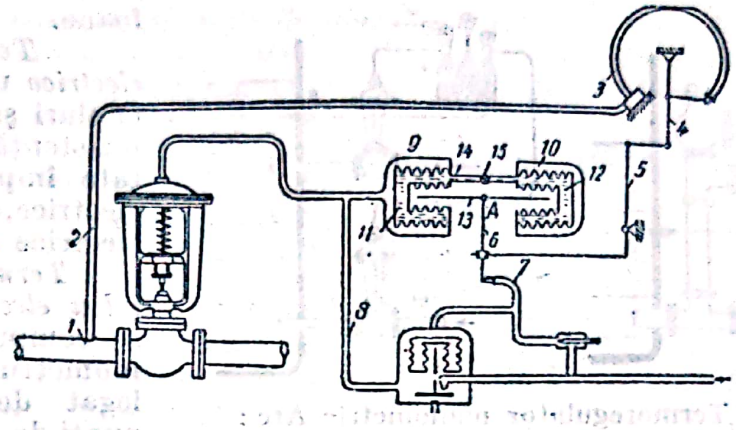


Fig. 102. Regulator isodrom:

1 — racord; *2* — tub; *3* — arc manometric; *4* şi *5* — transmisie cu pârghii; *6* — registru; *7* — duza releului primar; *8* — conducta de comandă; *9* şi *10* — cutii cu membrană; *11* şi *12* — capsule cu două membrane; *13* — tija membranelor; *14* — canal de legătură; *15* — ventil cu ac; *A* — axul registrului *6*.

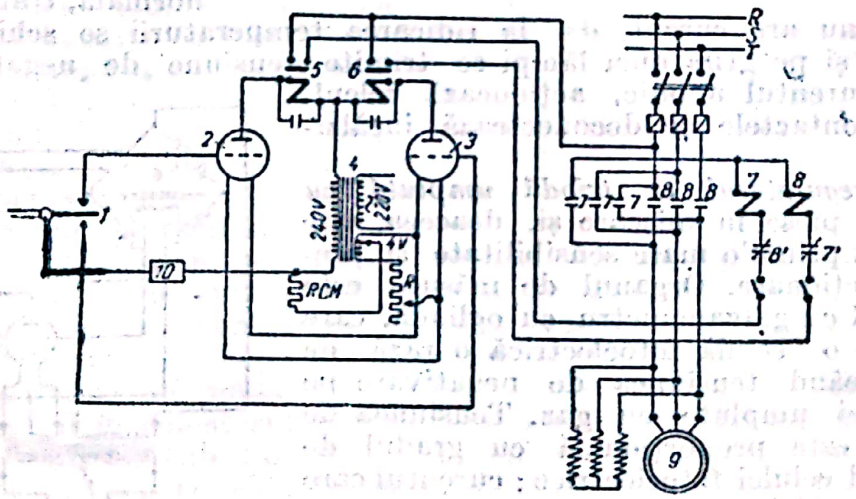


Fig. 103. Releul electronic UO-104:

1 — comutator; *2* şi *3* — lămpi cu trei electrozi; *4* — transformatori; *5* şi *6* — relee; *7* şi *8* — demarori magnetici; *9* — motor reversibil; *10* — regulatoare de cicluri.

mală, şi atunci contactorul întrerupe circuitul de negativare; releul deconectează şi motorul se opreşte. Sunt montate contacte de maxim şi de minim. Circuitul de negativare poate fi conectat şi deconectat periodic, cu ajutorul unui disc cu came, acţionat de un mic motor Worren şi, astfel, reglarea se face pas cu pas, iar devierile indicelui de reglare sunt corectate lin. Se pot regla presiuni în limitele a 3 mm col. apă, cu precizia de 0,1 mm.

Regulatoarele de temperatură folosesc, ca dispozitive de măsură, termometre bimetalice, manometrice, cu rezistenţă, termocupluri şi pirometre de radiaţie. Dispozitivele releu sunt hidraulice sau electrice, de tip electronic sau fotoelectric.

Termoregulatorul manometric cu releu mecanic reprezentat în fig. 104 are sistemul de măsurare bazat pe gradație termică și mecanismul de execuție cu membrană. Cu astfel de regulatoare pot fi reglați, simultan, doi factori care pot fi, de exemplu, abur de presiune înaltă și abur de presiune joasă. In acest caz, regulatorul are încă o duză și ambele duze comandă o singură cutie cu silfoane.

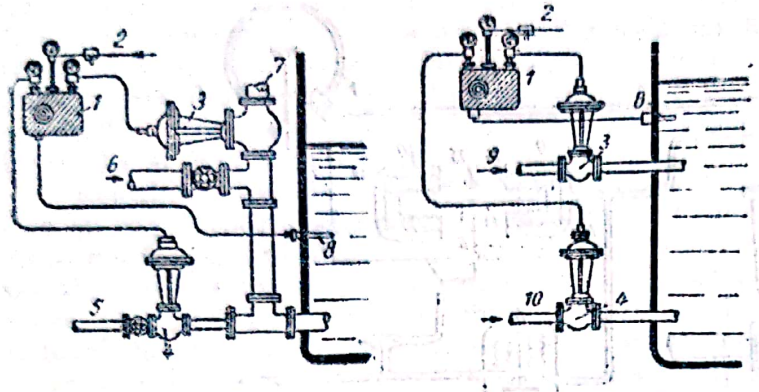


Fig. 104. Termoregulator manometric Arc:

1 — regulator; *2* — intrarea aerului comprimat; *3* și *4* — ventil de reglare; *5* — intrarea aerului proaspăt; *6* — intrarea aburului uzat; *7* — tub de evacuare; *8* — termometru; *9* — intrarea purtătorului de căldură; *10* — intrarea agentului de răcire.

Termoregulatoarele electrice utilizează termocupluri și termometre cu rezistență, și sunt montate împreună cu relee electrice, electronice, fotoelectrice sau pneumatice.

Termoregulatorul cu releu electronic (fig. 105) se compune dintr'un termometru cu rezistență, legat de brațele unei punți de măsură, alimentată, prin transformator, cu curent alternativ. La o anumită temperatură normală, transformatorul măsurător nu are curent, dar la ridicarea temperaturii se schimbă echilibrul punții și pe grila unei lămpi se trimite tensiune de negativare, care întrerupe curentul anodic, acționează releul, întrerupe contactele și deconectează încălzitorul.

Termoregulatorul cu triodă umplută cu gaz nu are piese în mișcare și, deaceea, este caracterizat printr'o mare sensibilitate și precizie în funcționare. Organul de măsură este termocuplul cu galvanometru cu oglindă, care trimite pe o celulă fotoelectrică o rază de lumină, creând tensiunea de negativare pe grila triodei umplute cu gaz. Tensiunea de negativare este proporțională cu gradul de iluminare al celulei fotoelectrice; curentul care trece prin încălzitor este reglat prin montarea unei rezistențe paralele cu rezistența de bază în circuitul anodic. Practic, se reglează circa 15% din amperajul cuptorului; eroarea de reglare obținută este de $\pm 0{,}06$°C, la 800°C.

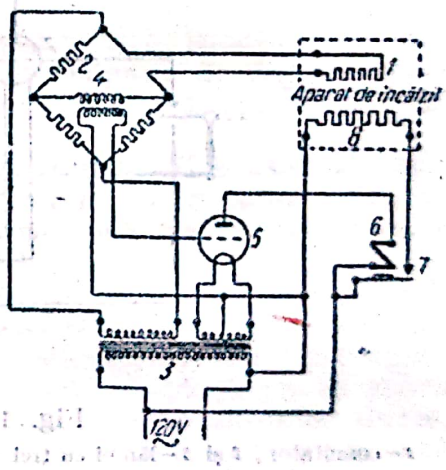


Fig. 105. Termoregulator cu releu electronic:

1 — termometru cu rezistență; *2* — punte de măsură; *3* — transformator de alimentare; *4* — transformator de măsură; *5* — lampă electronică; *6* — releu; *7* — contact normal deschis; *8* — încălzitor electric.

3. Regulatoare speciale

Regulatorul de aciditate reprezentat în fig. 106 servește la menținerea acidității constante, într'o baie, prin măsurarea concentrației, cu metode conductometrice, și prin compararea acestei concentrații cu concentrația unei soluții normale de acid. Se urmărește compensarea temperaturii prin cufundarea vasului de comparație în vasul de măsură prin care se aduce lichidul. Electrozii din vasul de măsură și vasul standard se aduc la brațele

unei punți echilibrate, înzestrate cu un galvanometru de zero. Când valoarea acidității se schimbă, puntea închide contactele bobinelor demarorului motorului reversibil dela mecanismul balansor de execuție, care, la rândul lui, închide supapa de alimentare cu acid. Sistemul este alimentat cu curent alternativ, printr'un transformator; gradul de precizie al reglării este de $\pm$ 3%.

Regulatorul automat de debit de bioxid de carbon, este folosit în coloanele de carbonatare dela fabricarea sodei prin metoda amoniacală, unde rezistența coloanei variază, și coloanele de carbonatare au un colector de gaz comun. Sistemul de reglare automată UGIPH are regulatoare pe conductele fiecărei coloane și un regulator comun de comandă, care coordonează funcționarea regulatoarelor coloanelor, în funcție de variațiile presiunii gazului, în colectorul comun. Sistemul de reglare este hidraulic, cu relee cu jet și cu mecanisme de execuție cu piston. După supapa de reglare, se montează pe fiecare conductor diafragme de măsură, iar căderea de presiune este măsurată cu un manometru diferențial sau cu o balanță cu inel. Asupra tubului cu jet acționează balanța cu inel. Regulatorul de comandă are o supapă cu ac; mecanismul de execuție este cu piston comandat prin ventil cu apă. Când se mărește rezistența în coloană, debitul de gaz se micșorează, și căderea de presiune pe diafragma respectivă scade, schimbând echilibrul balanței cu inel și deplasând tubul cu jet. Mecanismul de execuție deplasează supapa în direcția deschiderii mai mari și, astfel, cantitatea de gaz care intră în conductă se mărește. După această acțiune, tubul revine în poziție neutră și supapa de reglare rămâne în noua ei poziție. Pentru a nu se mai influența presiunea gazului în colectorul comun, se montează regulatorul de comandă, confecționat dintr'un tub Bourdon și un mecanism de execuție cu supapă cu ac și cuplaj invers. Deschiderea supapei cu ac este în funcție de mărimea presiunii gazului în colector. Modificându-se presiunea în colector, se modifică și căderile de presiune pe diafragmele regulatoarelor coloanelor.

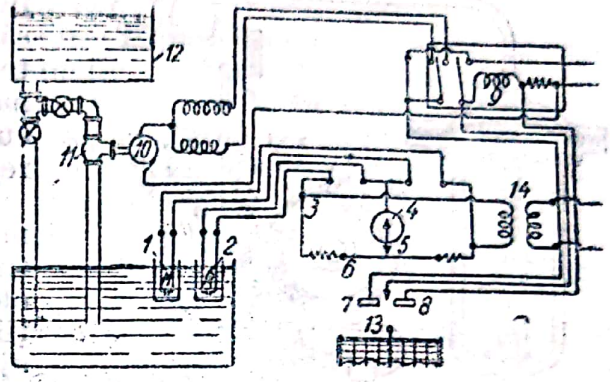


Fig. 106. Regulator de aciditate:
1 — vas de măsură; *2* — vas de comparație; *3* — punte automată de echilibru; *4* — galvanometru de zero; *5* — cursorul reocordului; *6* — reocord; *7* și *8* — limitele contactelor punții; *9* — demaror magnetic; *10* — motor reversibil; *11* — supapă de reglare; *12* — rezervor de acid; *13* — aparat de înregistrare; *14* — transformator de alimentare.

4. Regulatoare de program

Regulatoarele de program servesc pentru a da indicilor de reglare o evoluție în timp, după un program stabilit. Regulatoarele de program pot produce o variație lentă a indicelui de reglare într'un anumit timp, menținerea acestuia la o valoare constantă, într'un alt interval de timp, și apoi întreruperea procesului. Sunt și regulatoare de program cu modificarea în timp, după o anumită lege a indicelui de reglare, cu revenirea sistemului la situația inițială sau cu oprirea procesului după atingerea unei anumite valori.

Termoregulatorul de program reprezentat în fig. 107 este compus dintr'un disc de timp pus în mişcare de rotaţie de un mecanism de ceasornic sau de un motor sincron. Discul are o camă care determină legea şi durata de modificare a indicelui de reglare, dela valoarea iniţială la cea finală. Sub acţiunea camei, se deplasează o rolă cu un sistem de pârghii care îndepărtează placa dela orificiul unei duze, iar supapa de reglare se deschide pentru a face să varieze unul dintre parametri. După o porţiune profilată, cama are o zonă cilindrică în care parametrul rămâne constant şi, apoi, o revenire la diametrul iniţial, care permite supapei de reglare să se închidă şi procesului să înceteze. Regulatorul semnalizează terminarea procesului şi poate să varieze, cu ajutorul unor excentrice, limitele de reglare a parametrului.

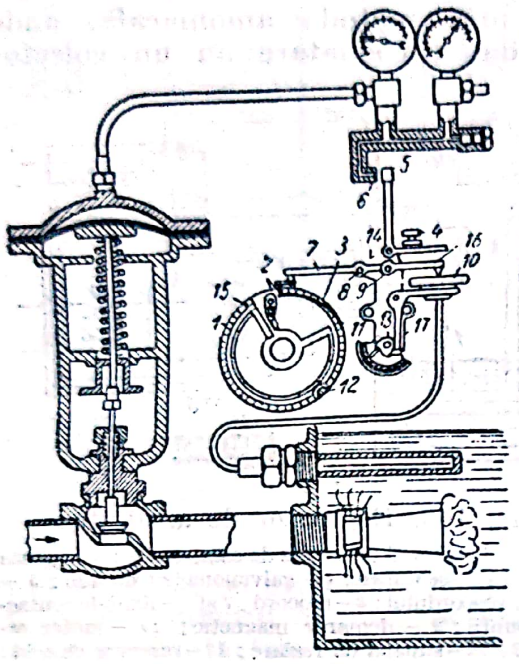


Fig. 107. Termoregulator de program: *1* — disc; *2* — cursorul regulatorului; *3* — resort lamelar; *4* — şurub; *5* — placă; *6* — injector; *7* — pârghie; *8* şi *9* — axe; *10* — cutie cu membrană; *11* — punct final; *12* — expulsor; *13* — excentric; *14* — planşetă; *15* — clemă; *16* şi *17* — pârghii.

Regulatoarele de ciclu pot să repete necontenit un ciclu de operaţii, menţinând ordinea consecutivă a operaţiilor efectuate de regulator. Durata operaţiilor este stabilită în timp sau după ajungerea sistemului la anumite stări. Operaţiile ciclului pot fi, deci, determinate de durată sau de parametrii stării. Se folosesc centrifuge orizontale automate, comandate de regulatoare electrohidraulice, care asigură efectuarea încărcării, a centrifugării, a spălării cristalelor, a centrifugării lichidului şi a descărcării cristalelor. Se stabileşte durata operaţiilor în funcţie de materialul de centrifugat; regulatorul permite fixarea duratei unei operaţii între 0,5 şi 20 min. Regulatorul este condus de un motor Worren, care face o rotaţie în 15 min. Pe arborele motorului sunt patru roţi dinţate care acţionează patru relee de timp, formate dintr'o bobină cu rotor indus pentru releu şi cu tiranţi pentru comanda tuburilor de jet.

EXEMPLU DE ALEGERE A APARATELOR DE MĂSURĂ ŞI CONTROL, PENTRU AUTOMATIZAREA UNEI INSTALAŢII DE EVAPORARE CU EFECT MULTIPLU

Evaporatoarele cu efect multiplu, utilizate în fabricaţiile chimice, sunt înzestrate, deobicei, cu aparate de control care nu asigură automatizarea. Pentru obţinerea unui produs uniform şi, totodată, pentru simplificarea şi reducerea intervenţiei omului în supravegherea procesului de evaporare, se recomandă introducerea altor aparate de măsură şi control decât cele utilizate în prezent.

Parametrii caracteristici ai funcţionării unei instalaţii de evaporare cu efect multiplu sunt: debitul soluţiei diluate, concentraţia soluţiei diluate,

presiunea vaporilor în primul evaporator, vidul în ultimul evaporator și cantitatea de vapori prelevată dela primul sau dela celelalte evaporatoare, pentru alte întrebuințări. Trebue să se țină seamă și de problema variațiilor în alimentarea evaporatorului cu soluție, dacă sunt dificultăți în aprovizionarea cu materii prime.

Scopul controlului automat constă în asigurarea unui produs final uniform la ieșirea din ultimul evaporator, indiferent de valoarea diferitelor variabile. In același timp, este necesar ca evaporatorul să funcționeze în mod liniștit și echilibrat. Pentru aceasta este absolut necesar:

1) să se proporționeze cantitatea de vapori de încălzire, introduși în primul evaporator, cu cantitatea de apă care trebue evaporată;

2) să se regleze debitul cu care soluția curge prin evaporator, la capacitatea de evaporare a instalației, în funcție de vaporii disponibili.

Sistemul principal de control trebue să permită, în primul rând, obținerea densității prescrise pentru produs și, deaceea, se montează un aparat de măsură care determină densitatea la descărcarea din ultimul evaporator. Acest aparat de măsură comandă aparatul de reglare a densității, care micșorează sau mărește debitul lichidului spre evaporatorul final, în funcție de densitatea sa specifică; concentratele cu densitate mică sunt recirculate până când produsul evacuat corespunde unei evaporări corecte.

Se precizează că este mai corectă metoda de a controla debitul de evacuare a produsului, decât debitul de alimentare, deoarece, la efect cuadruplu, sunt necesare 15 min între momentul când se comandă schimbarea condițiilor de încălzire și momentul când este influențată densitatea, în ultimul evaporator. Se evită, deci, desechilibarea sistemului, datorită marii lui inerții.

Un al doilea aparat de măsură măsoară debitul de alimentare cu soluție diluată și tinde să proporționeze vaporii alimentați în primul evaporator, în funcție de acest debit de lichid.

Instalația trebue să mențină nivelul lichidului în diversele evaporatoare care lucrează cu regimuri de presiune diferite. Acest control al nivelurilor, făcute separat la fiecare evaporator, este cu atât mai necesar, cu cât aparatul de control al densității impune să se recircule în evaporator produsul finit, dacă nu are densitatea prescrisă. In cazul unei recirculări este nevoie ca aparatul de control al nivelului să întârzie alimentarea din evaporatorul precedent.

In concluzie, sistemul de măsură și control al unei instalații de evaporare cu efect multiplu asigură menținerea constantă a densității produsului la ultimul evaporator, proporționarea debitului de vapori de încălzire cu debitul de alimentare și menținerea constantă a nivelului soluțiilor în diferitele evaporatoare.

Afară de aceste aparate principale, instalația este înzestrată cu o serie de aparate de măsură și control auxiliare, care determină și ceilalți parametri de stare și de calitate.

Densitatea, în utimul evaporator, este funcție de temperatură care, la rândul ei, depinde de vidul din ultimul evaporator. Un aparat de măsură și control a presiunii absolute în ultimul evaporator reglează valoarea vidului, acționând asupra debitului de apă de răcire în condensator. Acest dispozitiv asigură o funcționare uniformă și realizează economii mari de apă în cazul unei sarcini mici de evaporare.

In instalațiile unde se prelevează vapori dela primul sau dela celelalte evaporatoare, pentru diferite operații, trebue să se monteze un dispozitiv de complectare cu apă a debitului de produs, de câte ori alimentarea cu soluții diluate este prea mică. Datorită acestui dispozitiv se obține o producție uniformă de vapori în instalație, chiar când debitul de alimentare a coborît sub un nivel prescris.

Scanned with OKEN Scanner

In cazul când, în instalație, trebue să se evapore o cantitate de apă care depășește capacitatea de evaporare a instalației, considerată în funcție de vaporii disponibili, se montează un dispozitiv care încetinește operațiile anterioare evaporării sub acțiunea măsurătorului de densitate.

O instalație de evaporare în curent paralel, cu efect cuadruplu, este echipată, în vederea controlului automat, astfel:

La intrarea soluției în rezervorul de alimentare, se determină nivelul lichidului în rezervor prin măsurarea presiunii aerului care barbotează continuu în rezervor, dintr'o țeavă cufundată în lichid. Variațiile de nivel ale lichidului produc variații în presiunea aerului, care trebue să învingă rezistența stratului de lichid. Un aparat de transmitere pneumatică a nivelului la alimentare comandă instrumentul de reglare a debitului de vapori la primul evaporator. Se obține, astfel, proporția optimă a debitului de vapori față de debitul de produs, și se adaptează debitul total la necesarul momentan.

Rezervorul de alimentare are un ventil automat de complectare a apei, dacă vaporii sunt luați dela unul sau dela mai multe evaporatoare pentru diverse utilizări; robinetul este deschis când nivelul coboară sub un nivel prescris și, deci, nu ar mai putea asigura un debit minim.

Densitatea produsului final se determină circulând o parte din lichid printr'o conductă verticală cu prea-plin, în care barbotează aerul. Există două tuburi cufundate la o diferență de cotă cunoscută și legate la racordurile de presiune joasă și înaltă ale unui manometru diferențial. La o densitate normală se obține, la manometrul diferențial, o diferență de presiune etalon, iar dacă densitatea iese din limitele admisibile, se obțin diferențe de presiuni anormale. Când densitatea scade sub valoarea normală, manometrul diferențial comandă pneumatic deschiderea robinetului de pe conducta de recirculație, permițând soluției finale să treacă din nou în ultimul evaporator.

Nivelul lichidului este măsurat, în fiecare evaporator, cu ajutorul metodei cu plutitor, al metodei prin deslocuire sau al metodei cu presiune diferențială. La aparatele cu plutitor, acesta stă la suprafața lichidului, iar când nivelul crește, pârghia plutitorului rotește un ax care acționează releul pneumatic și închide ventilul de comandă. La aparatele prin deslocuire, acțiunea are loc datorită împingerii de jos în sus a unei pârghii care, prin rotirea axului, comandă releul, iar aerul comprimat acționează ventilul. Aparatele care funcționează prin presiune diferențială, au o legătură în spațiul de vapori, iar alta sub nivelul minim al lichidului. Când se schimbă nivelul se produc variații de presiune, care acționează asupra releului pneumatic și, astfel, se comandă ventilul din conducta de alimentare.

In cazul când densitatea produsului final este prea mică, aparatul de control al densității dispune recircularea înapoi, în ultimul evaporator, a unei părți din soluție. Crescând nivelul, regulatorul de nivel reduce alimentarea cu soluție, rând pe rând, la fiecare evaporator, până la rezervorul de alimentare. Când crește nivelul în rezervorul de alimentare, se mărește debitul de vapori admiși în primul evaporator, prin acțiunea aparatului de proporționare a debitului de vapori cu debitul de produs. Mărind debitul de vapori, se intensifică evaporarea și se produce un lichid mai concentrat.

Din cele de mai sus rezultă că aparatele de măsură și control sunt alese după o analiză aprofundată a procesului tehnologic, a tipului constructiv al aparaturii adoptate și a principiilor de funcționare a instalației.

Pentru fiecare aparat în parte și pentru fiecare parametru determinat, se va alege, din gama de aparate existente în practica industrială, aparatul de măsură și control cel mai potrivit.

In exemplul de mai sus s'a adoptat, pentru măsurarea densității unor lichide vâscoase, care au tendința de a depune cristale în evaporator și care

totuşi trebue să fie întreţinute uşor, un aparat compus dintr'un tub vertical cu prea-plin şi două ţevi pentru barbotarea aerului, astfel încât sistemul funcţionează independent de nivelul produsului. Nu s'a putut adopta sistemul de măsurare a densităţii prin cufundarea unui corp, deoarece acesta trebue să fie montat înafara circuitului. Tot pentru măsurarea densităţii, în operaţii similare se mai recomandă, în literatura tehnică, utilizarea unor aparate care au un plutitor complect cufundat în lichid. Impingerea lichidului este în funcţie de densitate; sub acţiunea acestei forţe, aparatul tinde să rotească un ax cu contragreutate sau cu burduf de compensare. Un alt aparat, recomandat pentru determinarea densităţii, se bazează pe creşterea punctului de fierbere al unui lichid, în funcţie de concentraţia sa, dacă presiunea rămâne constantă. Un termometru electric diferenţial măsoară temperatura de fierbere a soluţiei şi temperatura de fierbere a apei la aceeaşi presiune; din aceste date se deduce densitatea.

O analiză tot atât de aprofundată trebue făcută şi când se alege aparatul de control al nivelului în fiecare evaporator (metoda cu plutitor, metoda prin deslocuire şi metoda cu manometru diferenţial).

Tratând fiecare proces tehnologic în parte, pe baza principiilor expuse mai sus, se poate alege cea mai potrivită aparatură de măsură, control şi reglare.

XXXIV. COROZIUNEA IN INDUSTRIA CHIMICĂ

GENERALITĂŢI

Prin coroziune se înţelege procesul chimic sau electrochimic care provoacă degradarea suprafeţei metalelor — dela formarea unui film superficial subţire, uneori invizibil, de produse de coroziune, până la atacul în profunzime — cauzată de tendinţa metalelor de a reacţiona spontan cu elemente sau compuşi chimici din mediul exterior: oxigen, vapori de apă, gaze, soluţii apoase, topituri.

Ca orice proces fizic sau chimic, coroziunea poate fi considerată din două puncte de vedere:

— al echilibrului final, sau al posibilităţii reacţiei de coroziune, şi

— al vitezei de coroziune.

Reacţiile de coroziune au fost studiate termodinamic, şi s'a verificat prin descreşterea energiei libere posibilitatea de trecere spontană a metalului în alte combinaţii.

Consideraţiile termodinamice asupra posibilităţii reacţiei şi a echilibrului final nu dau indicaţii asupra vitezei de coroziune. Uneori această viteză poate fi practic zero, deşi sunt posibile reacţii de coroziune. Unele metale pure nu sunt atacate sau sunt greu atacate, pe când aceleaşi metale, cu urme de impurităţi, sunt atacate energic. Chiar filmul format din produsele coroziunii poate mări sau poate scădea viteza de coroziune.

In fig. 1 se arată, prin câteva exemple, cum se desvoltă coroziunea câtorva metale, sub acţiunea atmosferei. Prin schimbarea condiţiilor (ploaie, starea higrometrică a aerului, impurităţi gazoase, praf, etc.), procesul coroziunii

poate fi diferit pentru același metal. Curbele arată creșterea greutății în funcție de timp. La plumb, filmul format inițial protejează restul metalului și greutatea probei crește la început, și, după un anumit timp, rămâne constantă. Cuprul prezintă o creștere parabolică a greutății, derivând din faptul că acțiunea corozivă este determinată de difuziunea prin filmul format. Zincul este corodat mai repede la început și apoi coroziunea progresează proporțional cu timpul. Explicația acestei desvoltări a coroziunii zincului a fost găsită în schimbarea structurii oxidului format: structura inițială este uniformă și aderentă la metal; ea devine apoi granulară și indiferentă la continuarea coroziunii. La fier, stratul format din produsele coroziunii are o acțiune favorabilă coroziunii prin umiditatea mărită pe care o menține; în alte condiții s'a putut ajunge, pentru fier, la toate formele precedente de curbe.

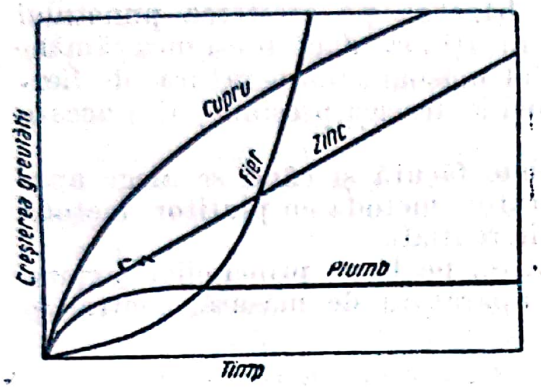


Fig. 1. Tipuri reprezentative ale desvoltării coroziunii în atmosferă.

După natura fenomenelor care provoacă atacul metalelor, se deosebesc două tipuri de coroziune:

— coroziunea chimică, rezultată din acțiunea gazelor uscate sau a neelectroliților (în special lichide organice) asupra metalelor, și

— coroziunea electrochimică, efect al formării forțelor electromotoare între metale și electroliți.

Viteza coroziunii nu poate fi determinată fără încercări experimentale. Ea este influențată de numeroși factori, și anume:

a) factori care se referă la metalul corodat: compoziția chimică și structura metalului, starea suprafeței, impurități;

b) factori în legătură cu mediul în care se găsește suprafața metalului: compoziția chimică, natura fazelor;

c) factori care se referă la produsele coroziunii: compoziția chimică, structura, solubilitatea, aderența la suprafața metalică;

d) condițiile în care se desvoltă coroziunea: temperatura, fluctuațiile de temperatură, viteza de mișcare sau de circulație a mediului.

COROZIUNEA CHIMICĂ

Coroziunea chimică rezultă din reacția chimică directă a mediului asupra suprafeței metalului. Oxidarea fierului la temperaturi înalte și atacul fierului în neelectroliți sunt formele mai importante ale coroziunii chimice.

După cum produsele coroziunii sunt solubile sau insolubile în mediul coroziv, atacul metalului continuă sau încetează. De exemplu, zincul este atacat, în soluție apoasă de acidul clorhidric, până la dispariția completă a metalului, pentrucă clorura de zinc care se formează, este solubilă în apă. Intr'o soluție de acid clorhidric în benzen, zincul este atacat la început puternic, dar, din cauza insolubilității clorurii de zinc în benzen, atacul încetează; dacă se adaugă apă, coroziunea începe din nou.

In acid azotic diluat, fierul și oțelul-carbon sunt atacați energic. In acid azotic concentrat ($d = 1{,}4$), pelicula formată protejează metalul; dacă se sgârie metalul, pelicula se reface. Adăugând apă, pelicula formată protejează mai departe metalul (suprafața este pasivizată), dar, la sgâriere, coroziunea se desvoltă în locul rămas neprotejat.

Pentru ca pelicula formată din produsele coroziunii să protejeze metalul, ea trebue să adere la metal, să fie compactă, impermeabilă, elastică şi rezistentă; când există variaţii de temperatură, pentru ca pelicula să nu crape, coeficientul de dilataţie al peliculei trebue să fie egal cu cel al metalului.

Pelicula nu este protectoare când formarea ei din metal se face cu micşorare de volum, adică atunci când

$$V_{m,p} < x\, V_{a,m}$$

sau

$$\frac{V_{m,p}}{x\, V_{a,m}} = \frac{M_p\, D_m}{x A_m\, D_p} < 1,$$

unde:

$V_{m,p}$ este volumul unui mol din materialul peliculei;
$V_{a,m}$ — volumul unui atom gram din metalul corodat;
x — numărul de atomi de metal în molecula peliculei;
M_p — greutatea molară a materialului peliculei;
A_m — greutatea atomică a metalului;
D_p — densitatea peliculei;
D_m — densitatea metalului.

Oţelul este corodat chimic la temperaturi înalte; coroziunea este agravată de prezenţa hidrogenului sulfurat, a vaporilor de apă şi a bioxidului de sulf. Mai jos este dată coroziunea oţelului-carbon, la 900°C, în atmosferă de diferite compoziţii:

Atmosfera	Coroziunea g/m² · h	Coroziunea relativă
Aer obişnuit	23,8	100
Aer obişnuit + 2% SO_2	27,5	115
Aer obişnuit + 5% SO_2 + 5% H_2O	63,5	266
Aer obişnuit + 5% CO_2 + 5% H_2O	41,8	176

La temperaturi înalte, oţelul se decarburează după reacţiile:

$$Fe_3C + O_2 = 3Fe + CO_2$$
$$Fe_3C + CO_2 = 3Fe + 2CO$$
$$Fe_3C + H_2O = 3Fe + CO + H_2$$
$$Fe_3C + 2H_2 = 3Fe + CH_4$$

Acoperirea oţelului cu crom sau cu aluminiu apără metalul contra coroziunii chimice.

COROZIUNEA ELECTROCHIMICĂ

Cele mai multe aspecte ale coroziunii au putut fi explicate pe consideraţii electrochimice. Cercetări experimentale recente au dovedit că, aproape în toate cazurile, coroziunea este un proces electrochimic. Excepţiile principale sunt cele menţionate mai sus, la coroziunea chimică.

Scanned with OKEN Scanner

O caracteristică a coroziunii electrochimice este condiționarea ei de o neomogenitate: impurități în metal, diferență de concentrație, prezența a două metale diferite, prezența a două medii diferite, diferență de difuziune, diferență de viteză în mișcarea mediului, diferență de aerare, etc. Toate aceste diferențe creează — cum se va arăta mai jos — diferențe de potențial (forțe electromotoare) și deci curenți electrici care produc coroziunea prin transportul ionilor de metal. S'a menționat anterior că metalele pure sunt cu greu corodate (chiar de acizi), când se iau precauții ca să nu apară neomogenități în mediul coroziv.

Intre soluție și metal se stabilește o diferență de potențial a cărei valoare depinde de natura metalului și de concentrația soluției în ionii metalului. Această diferență de potențial se numește *potențialul metalului* și valoarea sa este dată de formula lui Nernst:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{RT}{nF} \ln C, \qquad (1)$$

în care:

ε este potențialul metalului, în V;
ε_0 — potențialul metalului când $C = 1$, în V;
$R = 8{,}314$ — constanta gazelor;
T — temperatura absolută, în °K;
n — valența metalului;
$F = 96\,500$ — constanta lui Faraday, în C;
C — concentrația ionilor de metal, în mol/l [1]).

La 18°C ($T = 291$°K):

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{8{,}314 \cdot 291}{n \cdot 96\,500} 2{,}303 \lg C,$$

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{0{,}058}{n} \lg C. \qquad (2)$$

Pentru concentrația $C = 1$ mol/l (mai exact activitatea = 1) a ionilor de metal în soluție:

$$\varepsilon = \varepsilon_0. \qquad (3)$$

ε_0 se numește *potențial normal* și valoarea sa poate fi determinată numai dacă se definește arbitrar un potențial zero. S'a ales ca potențial zero potențialul electrodului de hidrogen (adică un electrod format dintr'o sârmă de platină astfel preparată încât pe suprafața sa să se formeze un strat de hidrogen) cufundat într'o soluție (acidă) de concentrație (mai exact de activitate) = 1 în ioni de hidrogen, la presiunea de o atmosferă.

Prin determinări experimentale s'au găsit, pentru diferite metale, valorile ε_0 din tabela 1.

[1]) Mai exact este să se înlocuiască concentrația cu activitatea.

Tabela 1

Seria potenţialelor normale (la 25°C)

Electrodul	Reacţia	ε_0 volţi	Electrodul	Reacţia	ε_0 volţi
Aur	$Au \rightarrow Au^{+++}$	−1,42	Cadmiu . .	$Cd \rightarrow Cd^{++}$	−0,402
Clor	$^1/_2\, Cl_2 \rightarrow Cl^-$	−1,358	Fier	$Fe \rightarrow Fe^{++}$	−0,440
Platină . . .	$Pt \rightarrow Pt^{++}$	−1,2	Crom . . .	$Cr \rightarrow Cr^{++}$	−0,71
Mercur . . .	$Hg \rightarrow Hg^{++}$	−0,799	Zinc	$Zn \rightarrow Zn^{++}$	−0,762
Argint . . .	$Ag \rightarrow Ag^{++}$	−0,799	Mangan . .	$Mn \rightarrow Mn^{++}$	−1,10
Oxigen . . .	$^1/_2\, O_2 \rightarrow O^-$	−0,400	Aluminiu . .	$Al \rightarrow Al^{+++}$	−1,67
Cupru . . .	$Cu \rightarrow Cu^{++}$	−0,345	Magneziu .	$Mg \rightarrow Mg^{++}$	−2,34
Hidrogen . .	$^1/_2\, H_2 \rightarrow H^+$	0,000	Sodiu	$Na \rightarrow Na^+$	−2,712
Plumb . . .	$Pb \rightarrow Pb^{++}$	−0,126	Potasiu . .	$K \rightarrow K^+$	−2,922
Staniu . . .	$Sn \rightarrow Sn^{++}$	−0,136	Litiu	$Li \rightarrow Li^+$	−3,02
Nichel . . .	$Ni \rightarrow Ni^{++}$	−0,250	—	—	—

1. Elemente locale

Orice neomogenităţi pe suprafaţa unui metal şi orice diferenţieri în mediul exterior provoacă coroziunea [1]), astfel:

a) *Pori* sau *discontinuităţi* în stratul metalic protector. In fig. 2 se arată sensul curentului local care se formează în jurul unui por. După caracterul mai electronegativ sau mai electropozitiv al stratului protector faţă de metalul de bază, sensul curentului este ca în fig. 2 *a* (de exemplu zinc pe fier), sau 2 *b* (de exemplu staniu pe fier).

In primul caz, zincul este anod şi se disolvă după reacţia:

$$Zn + 2H^+ \rightarrow Zn^{2+} + H_2 \quad (4)$$

cu desvoltare de hidrogen. Fierul este protejat, atât timp cât mai există zinc.

In al doilea caz, când stratul protector este mai electropozitiv (de exemplu staniu pe fier), metalul de bază este corodat; de exemplu:

$$Fe + 2H^+ \rightarrow Fe^{2+} + H_2. \quad (5)$$

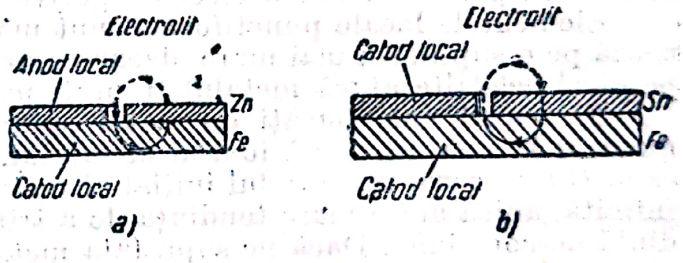


Fig. 2. Sensul curentului local în jurul unui por în stratul metalic protector.

a —strat protector mai electronegativ (exemplu zinc pe fier); *b*—strat protector mai electropozitiv (de exemplu staniu pe fier).

1) A. N. Frumchin şi I. M. Colotârchin au arătat că existenţa sectoarelor anodice şi catodice pe suprafaţa unui metal nu este o condiţie indispensabilă pentru explicarea disolvării electrochimice a metalelor. După această teorie, procesele anodice şi catodice se pot desfăşura simultan pe acelaşi sector al suprafeţei metalului. Fenomene electrochimice pot apărea deci şi pe suprafeţe omogene.

Prin consideraţii electrodinamice, N. D. Tomaşov admite că la disolvarea unui metal au loc simultan fenomene omogene şi fenomene eterogene. In majoritatea cazurilor, fenomenele electrochimice eterogene predomină. Numai la disolvarea metalelor pure, şi, mai ales, a amalgamelor, fenomenele electrochimice omogene au o importanţă predominantă.

Din cele de mai sus rezultă că straturile protectoare metalice mai electropozitive sunt eficace numai când sunt practic fără pori. Altfel, ele sunt dăunătoare, deoarece activează coroziunea metalului de bază prin elementele locale formate în jurul porilor. Deaceea se folosesc deobicei straturi metalice protectoare mai electropozitive numai când alte considerații impun folosirea lor (tabla cositorită, în industria conservelor).

β) *La atingerea a două metale diferite* se formează elemente locale în care sensul curentului este dela metalul mai electronegativ (anod), la cel mai electropozitiv (catod)). Și în acest caz vecinătatea metalului mai electropozitiv agravează coroziunea metalului mai electronegativ.

γ) Elemente locale apar și pe suprafața aceluiași metal, fiind produse de cauze chimice sau fizice. *Impurități* formate din sguri, oxizi, carburi, sulfuri, etc., sau *diferențieri de structură* cristalină, produc mici suprafețe anodice sau catodice.

δ) *Tensiuni mecanice*, care apar în urma prelucrărilor mecanice sau termice (îndoire, ștanțare, sudare, etc.), schimbă omogenitatea energetică a suprafeței metalice. Locurile solicitate devin anozi față de restul suprafeței.

ε) Elemente galvanice apar și din cauza unei *diferențieri de aerare*, datorită unor concentrații diferite de oxigen. O concentrație mai mare de oxigen, într'o parte a suprafeței, o face mai electropozitivă, iar o concentrație mai mare de hidrogen, mai electronegativă. O diferență în concentrația hidrogenului poate să apară prin viteza mai mare a apei sau a aerului din mediul înconjurător sau prin imposibilitatea de împrospătare a mediului în crăpături sau la locurile de îmbinare între piese (de exemplu nituri). O pilă se poate obține din doi electrozi identici de fier, dacă lângă unul dintre ei (care devine catod) se introduce aer sau oxigen. Locurile inaccesibile oxigenului (din cauza depunerilor, oxizilor, spațiilor cu circulație defectuoasă), în care, pe de o parte concentrația oxigenului este mică și, pe de altă parte, difuziunea oxigenului se face cu greutate, devin electronegative (anozi) și sunt corodate.

Elementele locale punctiforme sunt mai periculoase decât cele care acționează pe o suprafață mai mare, deoarece primele găuresc metalul în adâncime, pe când celelalte atacă metalul treptat, mai uniform și mai superficial.

Fie cazul unei bucăți de metal cufundate în apă. Deoarece în primul moment în apă nu există ioni ai metalului, rezultă, din ecuația (2), că atunci când C este zero, potențialul inițial al metalului are o valoare electronegativă infinită, adică are o mare tendință de a trimite în apă ioni și deci o mare tendință de coroziune. Dacă pe suprafața metalului se găsesc suprafețe mai puțin electronegative sau electropozitive, se vor produce imediat reacții de forma (4) sau (5) în elementele galvanice astfel formate. Imediat însă după inițierea curentului, și tocmai prin aceasta, concentrația ionilor în vecinătatea suprafeței anodice ia valori finite și viteza de coroziune inițială scade imediat. In același timp, prin descărcarea ionilor de hidrogen la catod concentrația acestora scade și presiunea parțială a hidrogenului (molecular, format prin descărcarea ionilor) crește. Ambele aceste fenomene la anod și la catod au efectul că diferența dintre potențialele lor scade repede până la o valoare obișnuită, la care viteza de coroziune este relativ mică, sau se anulează, și în acest caz coroziunea încetează. Dacă electrolitul este bine agitat, ionii metalici dela anod se vor răspândi în toată masa electrolitului și va fi nevoie de mai mulți ioni până la atingerea concentrației de echilibru ; deasemenea, hidrogenul desvoltat la catod va fi mai ușor eliminat și va fi necesar mai mult timp până se va ajunge la presiunea parțială a hidrogenului corespunzătoare echilibrului.

Dacă, din contra, difuziunea ionilor metalici la anod, sau a hidrogenului la catod, este împiedicată prin neagitarea electrolitului, prin formarea unui strat protector sau prin micșorarea spațiului în care se desvoltă hidrogenul.

Scanned with OKEN Scanner

coroziunea își micșorează viteza sau încetează mai repede. Schimbarea potențialului (creșterea potențialului anodic și scăderea potențialului catodic) sau — ceeace este același lucru — apariția unei forțe electromotoare de sens contrar, datorită tocmai produselor curentului, se numește *polarizație*.

Din considerațiile precedente rezultă că viteza de coroziune este determinată:

la anod { de viteza de formare a ionilor / de viteza de difuziune a ionilor.
la catod { de viteza de formare a hidrogenului / de viteza de difuziune a hidrogenului

După legea lui Faraday, formarea ionilor sau a hidrogenului este proporțională cu curentul (intensitatea curentului) electric dintre electrozi, iar viteza de formare pe unitatea de suprafață este proporțională cu densitatea curentului.

In fig. 3 *a* este dată diagrama dependenței potențialului de densitatea curentului într'o pilă sau pe o suprafață fără polarizație, unde ionii și hidrogenul difuzează pe măsură ce se formează. Potențialele electrozilor se stabilesc la valori diferite și coroziunea se menține importantă, fiind proporțională cu densitatea curentului, care nu este limitată decât de rezistența electrică a electrolitului dintre electrozi.

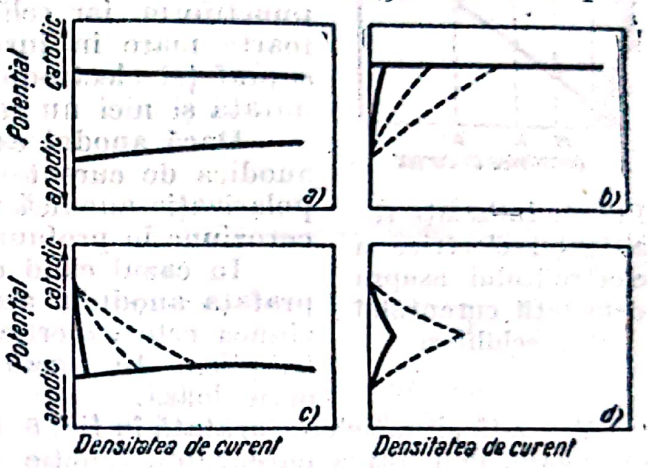


Fig. 3. Tipuri de polarizație.

In pila care corespunde diagramei din fig. 3 *b* există o puternică polarizație anodică și diferența de potențial este micșorată prin creșterea potențialului anodic. Coroziunea continuă însă, cu viteză mică, corespunzătoare densității curentului de echilibru. Liniile punctate indică situația când polarizația este mai slabă și densitățile de echilibru ale curentului, cum și viteza de coroziune, sunt mai importante.

Diagrama din fig. 3 *c* corespunde unei pile polarizate catodic (difuziunea hidrogenului este împiedicată), cu aceleași urmări ca la cea din fig. 3 *b*.

Pila corespunzătoare diagramei din fig. 3 *d* este polarizată atât anodic, cât și catodic.

Polarizația catodică este produsă sau activată prin: inhibitori (ca, de exemplu, coloizi încărcați pozitiv), amalgamarea suprafeței catodului, absența oxigenului, supravoltaj ridicat.

Polarizația anodică este activată prin agenți care produc pasivitatea suprafeței (silicați, cromați și, uneori, sulfați și carbonați).

Rezistența electrică a electrolitului are un rol important pentru stabilirea curentului de echilibru (a densității curentului de echilibru). Când electrolitul are rezistență mare, curentul de echilibru este mai mic, și invers. Cum, în cazul coroziunii, zona anodică este în imediata apropiere a zonei catodice, deci există o rezistență aproape nulă a electrolitului, curentul de echilibru corespunde punctului de intersecție a curbelor de polarizație. In fig. 4, punctul *M* corespunde densității curentului, când rezistența electrolitului este mare; punctul *N*, când rezistența electrolitului este mică, iar punctul *N'*, când rezistența electrolitului este zero. Urmează că viteza de coroziune scade, când rezistența electrolitului crește.

Rezistența electrolitului este proporțională cu distanța dintre electrozi cu rezistența specifică a electrolitului (funcție de natura electrolitului, de concentrația sa ionică și de temperatură) și este invers proporțională cu secțiunea perpendiculară pe drumul parcurs de ioni între anod și catod. Această secțiune variază dealungul distanței dintre electrozi.

In considerațiile precedente s'a presupus că suprafețele zonelor anodice și catodice au fost egale, astfel încât, dacă densitățile de curent la anod și catod erau egale, rezulta și egalitatea solicitării întregii suprafețe. Acest lucru nu se întâmplă în cazul normal al coroziunii, mai ales la elemente locale, în care unul dintre electrozi este practic punctiform, iar celălalt reprezintă o suprafață relativ foarte mare în jurul celui dintâi. De fapt, mărimea suprafeței electrodului înconjurător nu este bine delimitată și nici nu se poate măsura.

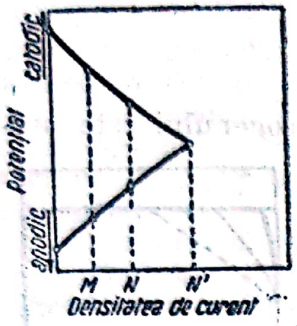


Fig. 4. Influența rezistenței electrice a electrolitului asupra densității curentului de echilibru.

Dacă anodul este mic sau punctiform, densitatea anodică de curent va fi mare față de a catodului și polarizația anodică va fi determinantă. Efectul este o coroziune în profunzime, până la străpungerea anodului.

In cazul când catodul este mic față de anod, suprafața anodului are o densitate mică de curent, coroziunea este superficială și este controlată de polarizația catodică. In acest caz, coroziunea este mai puțin periculoasă.

Această situație este arătată în fig. 5. Dacă cei doi electrozi ar avea suprafețe egale, densitatea curentului, funcție de potențialele electrozilor, de polarizație și de rezistența electrolitului, s'ar stabili într'un punct oarecare *L*. Dacă însă anodul este mic față de catod, densitatea anodică de curent corespunde punctului *K* pentru care potențialul anodului este egal cu potențialul catodului în *L*.

Când o impuritate de natură anodică de pe suprafața metalului se va disolva formând un element local, ea va lăsa un mic crater. Chiar după dispariția (disolvarea) complectă a impurității, elementul local își va continua activitatea, deoarece va exista o diferență a concentrației oxigenului în fundul craterului față de cea dela suprafața lui sau de pe restul suprafeței metalului.

Dacă impuritatea este catodică, coroziunea va fi mai uniform repartizată pe suprafața metalului și desvoltarea ei va depinde de polarizația catodică, adică de posibilitatea desvoltării hidrogenului sau de concentrația oxigenului. Un supravoltaj mai ridicat al impurității catodice, adică împiedicarea descărcării hidrogenului, micșorează viteza de coroziune.

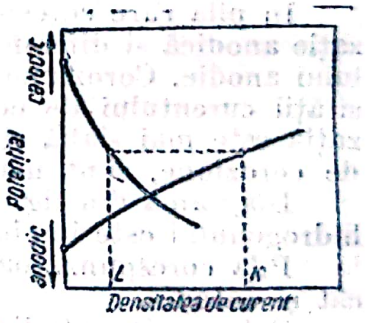


Fig. 5. Schimbarea densității anodice de curent, când suprafața anodului este mică față de suprafața catodului.

Desigur că, pe suprafața unui metal, diferite puncte au potențiale diferite, din cauza formării de straturi protectoare de constituție sau de grosime diferită, aerisire diferită, etc. Potențialul fiecărui punct este greu de determinat și deaceea se lucrează, în general, cu un potențial rezultant, măsurând diferența de potențial (f.e.m.) dintre electrodul studiat și un alt electrod cu potențial cunoscut. G. V. Achimov a emis și a desvoltat teoria suprafețelor cu mai mulți electrozi, care dă o imagine exactă a fenomenelor electrice pe suprafața unui metal, într'un mediu coroziv.

Natura electrolitului și impuritățile din electrolit influențează deasemenea mult potențialul electrozilor și, prin aceasta, desvoltarea coroziunii.

Diagrama din fig. 6 arată comportarea fierului într'o soluție de sulfat de potasiu și într'o soluție de sulfat de potasiu în care s'a adăugat cromat de potasiu.

Punctul *a* reprezintă potențialul fierului în soluția de sulfat de potasiu (la curent zero). Potențialul măsurabil și care corespunde rezultantei potențialelor locale este dat, în funcție de timp, de curba *A* (cu abscisa pe scara de jos). Curbele punctate A_a și A_c reprezintă variația potențialului în funcție de densitatea curentului (abscisa pe scara de sus). Potențialul de echilibru *a'* corespunde punctului de intersecție a curbelor A_a și A_c și este apropiat de potențialul teoretic *a* al fierului în soluția de sulfat de potasiu. Polarizația catodică este determinantă pentru stabilirea densității curentului de echilibru.

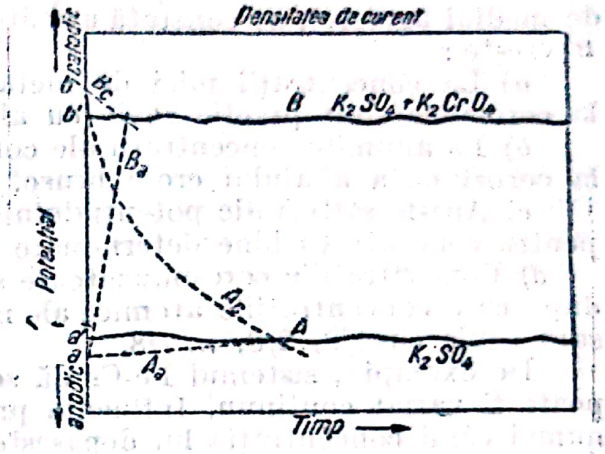


Fig. 6. Comportarea fierului în soluție de K_2SO_4 și în soluție de $K_2SO_4 + K_2CrO_4$.

Dacă în electrolitul de mai sus se adaugă cromat de potasiu, potențialul crește până în *b'*, (curba *B*) la o valoare apropiată de a aliajului de fier cu crom *b*. Polarizația anodică este, în acest caz, determinantă.

Curbele B_a și B_c indică variația potențialului cu densitatea curentului.

Influența electrolitului este arătată mai clar în fig. 7, reprezentând comportarea în timp a fierului afundat în diferiți electroliți.

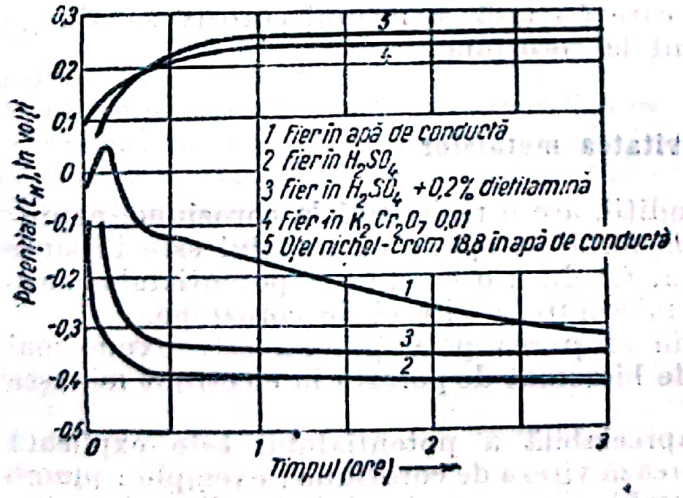


Fig. 7. Comportarea fierului în diferiți electroliți.

In apa obișnuită, potențialul fierului este la început mai pozitiv, probabil din cauza pasivității rezultate din formarea unui film care, după câteva minute, este distrus și potențialul scade.

In soluția de acid sulfuric normal, potențialul inițial negativ descrește la început repede și apoi din ce în ce mai încet stabilizându-se la aproximativ —0,4 V.

Un adaus de numai 0,2% dietilamină în soluția de acid sulfuric normal face ca descreșterea potențialului să fie mai lentă și potențialul final mai ridicat (circa — 0,34 V).

In soluție oxidantă (bicromat de potasiu 0,01 *N*), potențialul este dela început pozitiv și crește până la aproximativ 0,27 V, cu o comportare asemănătoare cu a aliajului de fier cu nichel și crom (18,8) rezistent la coroziune în apă obișnuită.

2. Aliaje, regula $n/8$

Soluţiile solide a două sau a mai multor metale — sub formă de aliaje monofazice — se folosesc mult ca materiale pentru construcţia aparatelor rezistente la coroziune.

Dacă se urmăreşte variaţia potenţialului şi a rezistenţei la coroziune a unui aliaj monofazic, format din doi componenţi (componentul A, un metal atacat de mediul studiat, şi componentul B, un metal mai nobil, neatacat de mediul agresiv), se constată următoarele, când concentraţia componentului B creşte :

a) La concentraţii mici de metal B, potenţialul aliajului şi rezistenţa la coroziune sunt practic egale cu ale metalului A.

b) La anumite concentraţii ale componentului B, potenţialul şi rezistenţa la coroziune a aliajului cresc brusc.

c) Aceste salturi ale potenţialului şi ale rezistenţei la coroziune se repetă pentru concentraţii bine determinate ale metalului B.

d) Concentraţiile corespunzătoare salturilor urmează regula numită $n/8$ [1]) după care concentraţiile atomice ale metalului B, corespunzătoare salturilor, sunt egale cu 1/8, 2/8, ... 7/8.

De exemplu, sistemul Fe-Cr dă soluţii solide, în care conţinutul în crom poate fi variat continuu. Influenţa protectoare a cromului se manifestă însă numai când concentraţia lui depăşeşte 1/8 (sau 12,5 procente atomice), când aliajul nu mai este atacat de acidul azotic (de orice concentraţie)la 20°C, dar este atacat la fierbere. In cazul când concentraţia cromului depăşeşte 2/8 (adică 25 procente atomice), aliajul rezistă şi la fierbere acţiunii acidului azotic.

e) Nu toate salturile 1/8, 2/8 ... 7/8 apar totdeauna.

f) Când atomii componentului rezistent la coroziune pot difuza înăuntrul aliajului (cum este amalgamul Pb-Hg) nu se mai observă salturile corespunzătoare regulei $n/8$, ci o variaţie continuă a potenţialului şi a rezistenţei la coroziune, când concentraţia componentului protector creşte.

Nu s'a găsit până acum o explicaţie satisfăcătoare a regulei $n/8$. Se pare că, la concentraţiile corespunzătoare salturilor de potenţial, se formează suprafeţe continue de atomi protectori care nu lasă ca mediul coroziv să ajungă la atomii componentului nerezistent la coroziune.

3. Pasivitatea metalelor

Când un metal, în anumite condiţii, are o rezistenţă la coroziune, neprevăzută faţă de comportarea lui obişnuită, se spune că metalul este în stare pasivă. Pasivitatea metalelor derivă, fie dintr'o creştere a potenţialului electrochimic al metalului, fie dintr'o micşorare a vitezei de coroziune.

Un exemplu de pasivizare prin creşterea potenţialului este expus mai sus, când un adaus de cromat sau de bicromat de potasiu în electrolit măreşte considerabil potenţialul fierului.

Pasivizarea fără schimbare apreciabilă a potenţialului este explicată prin formarea unui film care micşorează viteza de coroziune ; exemplu : plumb în acid sulfuric (film de sulfat de plumb), zinc sau aluminiu în silicat de sodiu, fier în acid sulfuric concentrat, argint în acid clorhidric (film de clorură de argint).

---

[1]) Regula $n/8$ a fost formulată de Tamann şi desvoltată apoi de cercetătorii sovietici V. V. Scorceletti şi A. I. Sultin.

COROZIUNEA ATMOSFERICĂ

Relativ puține construcții metalice sunt destinate să lucreze sub apă, în pământ sau în medii chimice; cele mai multe (circa 80%) sunt exploatate în atmosferă și, ca atare, sunt supuse coroziunii atmosferice.

Aspectele variate ale coroziunii atmosferice pot fi explicate prin trei mecanisme corespunzătoare diferitelor stări higrometrice ale atmosferei, care determină și condițiile de umiditate pe suprafața metalului.

a) Coroziunea în aer uscat este cea mai puțin distructivă și, de cele mai multe ori, ea se referă numai la aspectul metalului; uneori stratul de oxid format pe metal este invizibil. Coroziunea în aer uscat este un proces pur chimic între oxigenul care difuzează prin stratul de oxid către metal și ionii metalului care difuzează în sens invers.

Acest mecanism al coroziunii în atmosferă uscată, concretizat într'o relație care dă viteza formării stratului de oxid în funcție de câteva mărimi fizice (conductivitatea electrică a peliculei, numărul de transport al cationilor anionilor și electronilor prin pelicula de oxid) a fost confirmat prin verificări experimentale. In general, stratul de oxid crește după o lege logaritmică, astfel încât — din punct de vedere practic — se poate considera că, după un timp oarecare, creșterea s'a oprit și stratul a atins grosimea limită. In tabela 2 sunt date aceste limite pentru câteva metale:

Tabela 2

Grosimea limită a stratului de oxid pe metale, în atmosferă uscată și curată

Metalul	Grosimea stratului Å
Aluminiu	100—150
Fier	15— 25
Mercur	15— 20
Oțel inoxidabil .	10— 20
Zinc	5— 6

Aceste straturi sunt invizibile. Pentru ca un strat să devină vizibil, grosimea lui trebue să depășească 400 Å ($=4\cdot10^{-6}$ cm).

Impuritățile din atmosferă — în special bioxidul de sulf, — care se găsesc în aerul orașelor sau din împrejurimile fabricilor, măresc viteza de coroziune în atmosferă uscată și stratul final are grosimi mai mari. Totuși — în general — coroziunea în atmosferă uscată nu degradează apreciabil calitățile funcționale ale construcțiilor metalice.

b) Coroziunea în atmosferă saturată cu vapori de apă este caracterizată prin formarea unui strat vizibil de apă lichidă. Mecanismul coroziunii în aceste condiții este principial identic cu al coroziunii electrochimice a metalului cufundat într'un lichid; diferențele care apar din cauza subțirimii stratului de lichid vor fi arătate mai jos. Precipitațiile atmosferice, reînnoind continuu stratul lichid, activează coroziunea.

c) Coroziunea în atmosferă nesaturată cu vapori de apă este cazul intermediar între cele două precedente și este interesantă în special pentru stări higrometrice apropiate, dar inferioare celei de saturație. Din cauzele arătate mai jos, condensarea vaporilor de apă, însoțită de activarea coroziunii electrochimice după cazul *b*, se produce și la stări higrometrice ale atmosferei, inferioare stării de saturație.

Presiunea de saturație a vaporilor unui lichid depinde de raza de curbură a suprafeței de separare între faza lichidă și faza gazoasă; ea este mai mare la un menisc convex, și mai mică la un menisc concav, decât presiunea de saturație, la aceeași temperatură, deasupra unei suprafețe plane. Rezultă că temperatura de condensare a lichidului va fi mai joasă când lichidul are un menisc concav, sau că vaporii se condensează chiar dacă umiditatea relativă este inferioară stării de saturație.

Scanned with OKEN Scanner

Relaţia care dă raportul dintre presiunea de saturaţie P_i, deasupra unei capilare de rază r, şi presiunea de saturaţie P_0, deasupra unei suprafeţe plane, este :

$$\frac{P_i}{p_0} = e^{-\frac{2\sigma V}{RTr}}, \qquad (6)$$

unde :

σ este tensiunea superficială a lichidului ;
V — volumul molar al lichidului ;
T — temperatura absolută ;
R — constanta gazelor.

De aici rezultă că, cu cât raza meniscului este mai mică, cu atât P_i scade, şi cu atât va scădea starea higrometrică φ, la care începe condensarea. Deoarece starea higrometrică este raportul dintre presiunea parţială a vaporilor de apă în atmosferă şi presiunea de saturaţie la temperatura atmosferică, rezultă că, într'o capilară, condensarea va începe la un $\varphi = P_i/P_0$ dat de ecuaţia (6).

Tabela 3 arată efectul razei meniscului asupra posibilităţii de condensare la stări higrometrice sub 100%.

Tabela 3

Starea higrometrică de condensare în capilare cu raza r (temperatura = 15°C)

$r \cdot 10^7$ cm	P_i mm col. Hg	$\varphi = P_i/P_0$	φ %
∞	12,7	1,000	100
69,4	12,5	0,985	98
11,1	11,5	0,906	91
2,1	7,5	0,590	59
1,2	5,0	0,390	39

Meniscuri concave capilare există totdeauna pe suprafaţa corodată a metalului (în porii produselor coroziunii, între impurităţile depuse din atmosferă şi metal sau în fisuri).

Presiunea de saturaţie a vaporilor de apă scade mult şi din alte cauze : astfel, condensarea adsorbtivă a suprafeţei, condensarea chimică datorită sărurilor hidratate (de exemplu sulfatul de cupru pentahidratat produce condensarea la o stare higrometrică de 33%), higroscopicitatea sărurilor (de exemplu sărurile de amoniu produc condensarea apei la o stare higrometrică a aerului de numai 70 — 80%).

Cauze cum sunt cele de mai sus explică saltul vitezei de coroziune, când starea higrometrică a atmosferei creşte (tabela 4). La o anumită stare higrometrică, viteza mică de coroziune, corespunzătoare coroziunii chimice în aer uscat, trece brusc la o viteză mult mai mare de coroziune, corespunzătoare coroziunii electrochimice în electrolitul format din condensarea apei în care se disolvă impurităţile existente în aer.

Din cele expuse mai sus rezultă că şi coreziunea atmosferică este aproape totdeauna de natură electrochimică. Totuşi, există diferenţe între coroziunea atmosferică şi cea a metalului cufundat într'o soluţie, diferenţe provenite în special din următoarele cauze, toate fiind consecinţele grosimii mici a stratului de electrolit :

a) Viteza de depolarizaţie catodică cu oxigen este mare la coroziunea în atmosferă, din cauza difuziunii mai uşoare a oxigenului prin stratul subţire de electrolit.

Metalele electronegative cufundate în lichid sunt depolarizate catodic prin degajare de hidrogen, care, deasemenea, este avantajată de grosimea mică a stratului lichid.

Tabela 4

Starea higrometrică critică care determină creşterea bruscă a vitezei de coroziune

Metalul	Starea suprafeţei	Starea higrometrică critică %
Cupru	După coroziune prealabilă redusă în atmosferă curată	87
Cupru	Suprafaţa tratată în prealabil cu SO_2	80
Cupru	Cu adaus de vapori de iod în atmosfera corozivă . . .	30—40
Fier	Suprafaţa curată	70
Fier	După o uşoară coroziune prealabilă în apă	65
Fier	După o coroziune prealabilă în soluţie de clorură de sodiu 30%	55

b) Polarizaţia anodică de concentraţie, prin creşterea mai rapidă a concentraţiei produselor rezultate din procesul anodic, din cauza stratului subţire de electrolit, face ca potenţialul anodic să crească repede şi să atingă valori mai mari decât în cazul coroziunii metalului cufundat. Totuşi, din cauză că potenţialul creşte cu 0,028 V, când concentraţia electrolitului creşte de 10 ori, şi pentrucă solubilitatea produselor anodice este, în general, mică, rezultă că efectul unei mai active polarizaţii de concentraţie la coroziunea atmosferică nu prezintă un interes deosebit.

c) Pasivitatea anodică este un factor important în coroziunea atmosferică, explicat prin accesul uşor al oxigenului la anod. Se observă deci o acţiune dublă a oxigenului: o acţiune de depolarizaţie catodică (punctul *a* de mai sus), care activează coroziunea, şi o acţiune de pasivizare anodică, determinând o frânare a coroziunii.

d) Rezistenţa electrică a electrolitului este mai mare în stratul subţire dela coroziunea atmosferică, cu rezultatul că raza de acţiune a elementelor locale va fi mult micşorată. Această concluzie explică dece, în atmosferă, coroziunea metalelor este mai uniformă.

Cauzele de mai sus diferenţiază coroziunea în atmosferă saturată sau aproape saturată, de coroziunea metalelor cufundate într'un electrolit.

Caracteristicele coroziunii atmosferice sunt, deci:

— depolarizaţie catodică cu oxigen;
— polarizaţie anodică determinantă;
— rezistenţă electrică mare a electrolitului.

Influenţa produselor coroziunii asupra desvoltării ei în timp este mai mare la coroziunea atmosferică decât a metalului cufundat în electrolit, din cauza aderenţei mai mari a stratului format. Acţiunea protectoare a stratului rezultat din produsele coroziunii depinde de natura metalului; în fig. 1 au fost date câteva exemple.

Tabela 5

Coroziunea metalelor în atmosfera oraşelor

Metalul	Coroziunea μ/an
Plumb . . .	4
Aluminiu . .	8
Staniu . . .	12
Cupru . . .	12
Nichel . . .	32
Zinc	50
Fier	~ 200

In tabela 5 este indicată coroziunea diferitelor metale în atmosfera oraşelor.

PROTECȚIA CONTRA COROZIUNII

Deși cauzele coroziunii sunt multiple și variate, totuși, studiile teoretice, experimentale și practice au dus la descoperirea unor procedee pentru evitarea coroziunii sau pentru încetinirea ei. Cele mai multe dintre aceste procedee — foarte numeroase — generale sau specifice, pot fi clasificate în următoarele categorii :

Straturi protectoare : metalice, anorganice și organice.
Inhibitori și pasivatori.
Condiționarea mediului coroziv.
Protecția catodică.

STRATURI PROTECTOARE

1. Straturi metalice

Metalele care formează stratul protector pot fi mai electropozitive sau mai electronegative decât metalul protejat.

Când stratul protector este mai electronegativ (de exemplu zinc pe fier), el formează anodul eventualelor elemente locale. Metalul de bază este apărat de coroziune, chiar când există pori sau suprafețe neacoperite, dar metalul protector este, prin aceasta, distrus. Metalul de bază este protejat atât timp cât mai există strat acoperitor pe o rază relativ mare în jurul catozilor locali.

Când stratul protector este mai electropozitiv (de exemplu staniu pe fier), el apără bine metalul de bază, numai atât timp cât nu există discontinuități sau pori. Dacă acoperirea este defectuoasă, metalul de bază devine anod și coroziunea este mai activă decât cea care s'ar fi produs, dacă metalul nu ar fi fost acoperit.

Sunt multe procedee pentru obținerea straturilor metalice.

a) **Straturi obținute prin cufundare în metal topit.** Metalul de bază se acoperă mai ușor și stratul este mai uniform și mai aderent, dacă între cele două metale se formează, în zona de contact, un aliaj : de exemplu, zinc, staniu sau aluminiu pe fier. Metalul acoperitor este, deobicei, un metal cu punct scăzut de topire : zinc, staniu, unele aliaje ale plumbului ; dintre metalele cu punct de topire mai înalt se folosește, uneori, aluminiul. Procedeul se aplică și în alte două variante : *a*) metalul de acoperire este frecat pe suprafața de acoperit (cositorirea vaselor de aramă) încălzită la punctul de topire al primului metal și *b*) metalul de acoperire este răspândit în pulbere sau sub formă de pastă (cu liant și fluidizant) pe suprafața de acoperit, încălzită.

b) **Straturi obținute prin cementare.** Procedeul cel mai reprezentativ este cementarea oțelului, prin încălzirea oțelului cu conținut scăzut de carbon în contact cu praf de cementare (conținând pulbere de mangal, carbonat de bariu, etc.), la temperaturi între 870 și 900°C. Carbonul sub formă de oxid de carbon difuzează în metal și mărește conținutul în carbon al unui strat superficial mai subțire sau mai gros, depinzând de timpul și de temperatura de încălzire.

Prin extinderea acestui procedeu se consideră cementare și procedeele prin care se modifică stratul superficial al metalelor (în general) prin difuzarea unui gaz sau a altui metal, dintr'un mediu ambiant gazos, pulbere metalică sau un compus. Exemple : la nitrurarea oțelului prin difuzarea azotului (încălzirea oțelului în amoniac la 925 ... 1 000°C) se formează nitruri cu constituenții oțelului (crom, vanadiu, titan, wolfram, molibden, etc.) ; cementarea cu

cianură de sodiu la 850...870°C, cu difuziune de combinații de azot și carbon; cementarea cu zinc (șerardizare), aluminiu (calorizare), crom, cadmiu, wolfram, vanadiu, cobalt, uraniu, titan, siliciu, molibden, tantal, bor, mangan, beriliu sau carburi metalice. Ca și la procedeul precedent, prin cufundare în metal topit se formează și aici un aliaj între metalul superficial și metalul de bază. Deosebirea și caracteristica cementării constau în faptul că operația nu se face la temperatura de topire, ci la o temperatură mult mai joasă.

Deși cementarea urmărește, deobicei, alte scopuri (obținerea unui strat superficial de duritate mare), de cele mai multe ori stratul obținut prezintă și o rezistență mare la coroziune.

c) **Placare.** Dacă un lingou format dintr'un metal turnat în cavitatea unui alt metal este laminat convenabil, se obțin plăci, bare sau sârme bimetalice. Raportul dintre grosimile celor două metale este uniform și corespunde proporțiilor din lingoul inițial. Exemple de bimetal: oțel acoperit cu cupru, zinc acoperit cu aluminiu, aluminiu sau aliaje de aluminiu acoperite cu aluminiu pur (aliajul de aluminiu se toarnă într'un recipient căptușit cu foi subțiri de aluminiu pur; prin laminare, se păstrează continuitatea aluminiului pur în stratul exterior).

d) **Straturi metalice galvanice.** Depunerea straturilor metalice protectoare, cu ajutorul curentului electric, este unul dintre procedeele cele mai răspândite de protecție contra coroziunii, și prezintă multe posibilități prin variația condițiilor electrolizei: natura anodului, natura și compoziția electrolitului (concentrație, adausuri depolarizante), densitatea de curent, agitarea electrolitului sau a electrozilor, temperatura, etc. Se pot depune electrolitic metale pure (zinc, cupru, nichel, staniu, crom, cadmiu) sau aliaje de o anumită compoziție (alamă).

Spre deosebire de procedeele precedente, depozitele galvanice nu formează aliaje cu metalul de bază.

e) **Straturi protectoare obținute prin pulverizarea metalelor (metalizare).** Cu ajutorul unui pistol special, metalul acoperitor, sub formă de sârmă, este topit electric sau cu flacără oxihidrică sau oxiacetilenică; metalul topit este pulverizat imediat cu ajutorul aerului comprimat și dirijat către suprafața de acoperit. Se pot metaliza și substanțe care nu rezistă la temperaturi înalte, de exemplu lemnul. Prin metalizare se obțin straturi de aluminiu, zinc, staniu, fier, cupru, plumb, alamă, bronz, metal monel. Avantajele principale ale metalizării sunt: faptul că acest procedeu se aplică la aparatul sau instalația gata montată (rezervoare, instalații frigorifere, condensatoare, grătarele cuptoarelor, talerele coloanelor); grosimea stratului poate fi variată după necesitățile locale; piesele deteriorate pot fi complectate cu metal depus prin metalizare.

2. Straturi anorganice

a) **Straturi anodice.** *Aluminiul* se acoperă în aer cu un strat de oxid a cărui grosime este de aproximativ 0,01 μ. Dacă aluminiul este cufundat într'un electrolit adecvat (acid cromic 3%, acid oxalic 3%, acid sulfuric 15%, sau acid boric + borat de amoniu) și se electrolizează — aluminiul fiind anod — cu o tensiune suficientă, stratul natural de oxid crește, prin schimb de ioni de aluminiu și de oxigen între metal și electrolit, până la grosimi 0,03 — 0,05 μ. Dacă stratul este insolubil în electrolit, creșterea stratului se oprește. In electroliții de mai sus, oxidul de aluminiu are o mică solubilitate, din care cauză se formează pori foarte fini: stratul devine permeabil și creșterea lui continuă. Oxidul de aluminiu format electrolitic este de aceeași natură ca și cel

natural, dar este mai rezistent la coroziune, din cauza grosimii mai mari. Rezistă bine la coroziunea atmosferică și la acizii slabi (pH între 4,5 și 7,0), dar nu rezistă la acizi tari și mai ales la alcalii.

Rezistența la coroziune a stratului de oxid de aluminiu poate fi mult mărită prin tratamente ulterioare: de exemplu, tratare cu apă fierbinte prin care se formează un oxid monohidratat, fără proprietăți adsorbtive; închiderea porilor cu ulei, ceară, rășini, etc., sau cu o soluție diluată și caldă de acetat de nichel sau de cobalt (formare de hidroxizi coloidali, care astupă porii). Tratarea stratului de oxid cu cromați mărește rezistența la coroziunea soluțiilor sărate (apă de mare).

Magneziul poate forma, prin tratament anodic, un film protector de oxid, a cărui rezistență la coroziune este însă mai slabă decât a aluminiului. Nici tratamentele ulterioare nu dau totdeauna rezultatele obținute prin folosirea aluminiului.

Zincul tratat anodic în electroliți cu acid cromic și cromați se acoperă, deasemenea, cu un strat protector de oxid. Aplicațiile industriale sunt deocamdată limitate.

b) **Straturi de fosfat.** Prin tratarea suprafeței metalelor cu soluții care conțin acid fosforic, un solvent organic solubil în apă și un agent de umezire, suprafața metalului este curățită de grăsimi și de rugină și, în același timp, este puțin atacată, pentru ca să se obțină o mai bună adeziune a vopselei care urmează să se aplice pe suprafață.

Formarea straturilor de fosfat nu trebue confundată cu procedeul precedent de curățire a suprafeței metalului. Prin cufundare sau prin stropire cu soluții diluate de acid și fosfați (de zinc, fier, mangan), metalul de bază este atacat, formând — după natura soluției și după condițiile în care se lucrează — fie un strat relativ gros (tratare 30—60 minute) de fosfat foarte adsorbtiv pentru ulei, fie un strat subțire (tratare 1—5 minute), dens și cristalin, cu proprietatea de a mări adeziunea și durabilitatea vopselei.

c) **Straturi chimice de oxid.** Aceste straturi se obțin prin cufundarea metalului în hidroxizi alcalini care conțin un oxidant (azotit, azotat sau clorat), la temperaturi de 140 ... 150°C. Rezistența la coroziune a oțelului astfel tratat este mediocră, dar poate fi ameliorată, dacă se tratează ulterior cu ceară sau cu ulei.

Cuprul și alama se oxidează direct la temperaturi joase, cu formare de straturi de oxid cu rezistența bună la coroziune, după ungere cu ulei.

d) **Emailuri.** Emailurile sunt straturi de sticlă aplicate pe suprafața unui metal — deobicei oțel sau fontă. Un email se obține prin topirea împreună a materialelor componente. Topitura este turnată în apă, iar spărturile de sticlă rezultate — frita — sunt măcinate. Suprafața de emailat este acoperită, prin cufundare într'o suspensie în apă de frită măcinată, sau prin stropire cu suspensie de frită. După uscare, piesele sunt încălzite, la 850°C, într'un cuptor în care, prin topirea fritei, se formează stratul de email. Uneori se aplică două straturi de email: unul cu proprietăți adezive (la metal), iar celălalt, cu proprietățile exterioare cerute emailului (aspect, rezistență la coroziune).

In compoziția unui email intră: feldspat, borax, cuarț, sodă, fluoruri, oxizi coloranți și opacizanți. In general, emailul este un borosilicat alcalin. Fluorurile și alumina sunt necesare procesului, deși dăunează rezistenței la acizi. Compușii de antimoniu și zirconiu, cum și fluorurile, produc opacitatea albă a emailului. Cobaltul, nichelul și manganul colorează emailul și măresc aderența lui la metal. Zincul îmbunătățește rezistența la substanțe alcaline. Oxidul de titan și de siliciu măresc rezistența la acizi.

Dilatația termică trebue să fie cât mai egală cu cea a metalului, pentru ca emailul să nu crape. Muchiile ascuțite și colțurile se emailează greu și emailul

nu este rezistent; deaceea ele trebue rotunjite (rază minimă 4 mm, dar, de preferinţă, 12 mm).

Aparatele emailate nu suportă şocuri termice: schimbarea bruscă a temperaturii provoacă fisurarea stratului de email.

In ordine descrescândă, agresivitatea acizilor (de 10% concentraţie) asupra emailului este: acid sulfuric, clorhidric, azotic, oxalic, tartric, citric, lactic, fosforic, acetic. Acizii anorganici au maximul de agresivitate în concentraţii de 10 — 20%. Agresivitatea creşte cu temperatura.

3. Straturi organice

Aceste straturi formează un izolant între metal şi mediul coroziv ambiant. Efectul izolant este determinat de continuitatea stratului, de impermeabilitatea lui, de adeziunea la metal şi de indiferenţa lui chimică faţă de acţiunea temperaturii, a luminii, a umidităţii şi a oxigenului. Grosimea care corespunde unui strat continuu depinde nu numai de natura chimică a materialului protector, dar şi de natura metalului protejat. Permeabilitatea este proprietatea unui strat continuu de a lăsa să treacă — prin difuziune — gaze sau vapori; încercările de permeabilitate se fac cu filme subţiri, întinse pe un suport permeabil (sită fină, hârtie, celofan), şi măsurând cantitatea de vapori de apă care trec, într'un timp dat, la o anumită diferenţă între presiunile vaporilor, pe feţele filmului.

In tabela 6 sunt date exemple de permeabilităţile unor filme, determinate în condiţii identice.

Tabela 6

Permeabilitatea unor straturi protectoare

Materialul	Permeabilitatea (valori relative)
Celofan	300
Acetat de celuloză	300
Acetat de polivinil	115
Ulei de in	80
Lac de nitroceluloză	15—87
Şelac	16
Asfalt	5

Tabela 7

Influenţa cantităţii de pigment asupra permeabilităţii la umiditate

Raportul pigment/ulei în răşină	Permeabilitatea (valori relative)
0	6,30
0,14	4,70
0,28	3,50
0,42	2,77
0,56	2,12
0,84	1,30

Tabela 8

Influenţa naturii pigmentului asupra permeabilităţii la umiditate

Pigment	Permeabilitatea (valori relative)	Pigment	Permeabilitatea (valori relative)
Fără pigment	72,3	Oxid de crom	41,6
Cromat de plumb	56,0	Grafit	40,3
Oxid roşu de fier	55,0	Silice	40,3
Cromat de zinc	47,7	Ocru	38,3
Titanat de plumb	47,0	Oxid negru de fier	35,7
Ceruză	45,5	Oxid de zinc	34,4
Negru de fum	41,7	Miniu de plumb	28,8

Cum rezultă din tabelele 7 şi 8, cantitatea şi natura pigmentului încorporat în uleiul sau în răşina care formează stratul protector influenţează, deasemenea, permeabilitatea.

Scanned with OKEN Scanner

Datele din tabela 7 trebue considerate ca un exemplu valabil numai pentru materialul încercat.

Datele din tabela 8 au fost obținute cu cantități (în volume) egale, de pigment.

Adeziunea filmului la rășini este funcție directă de gradul de curățire a suprafeței metalului, de natura chimică a grupelor polare (COOH, OH, $CONH_2$, etc.) în macromoleculele filmului, de lungimea lanțurilor macromoleculelor (grad de polimerizare între 4 000 și 5 000), și funcție inversă de conținutul compușilor polari nerășinoși.

Straturile organice pot fi : vopsele (în ulei), emailuri (ulei + rășini + pigment), lacuri (rășini + solvent + pigmenți), emailuri de foc (solventul este îndepărtat prin încălzire). Diferitele permutări posibile de uleiuri, rășini, solvenți și pigmenți de naturi și concentrații diferite fac imposibilă o clasificare simplă a acestor materiale, a diferitelor întrebuințări și a rezultatelor. Rezistența la coroziune nu poate fi prevăzută decât pentru aceleași materiale, încercate în condiții identice; probele de coroziune accelerată nu sunt concludente.

Toate materialele organice întrebuințate pentru obținerea straturilor protectoare au, în momentul întinderii sau al stropirii, o fluiditate corespunzătoare pentru astfel de operații. Ele se întăresc apoi într'un timp mai scurt sau mai lung, prin oxidare, polimerizare, evaporarea solventului sau — la asfalt — prin răcire.

Nu există o vopsea universală, bună pentru toate scopurile. Deobicei se folosesc două straturi : un strat de bază (grundul), care trebue să aibă bune calități adezive, și stratul superficial, cu rezistență chimică la umiditate, lumină, etc. Toată atenția trebue dată stratului de bază, a cărui calitate determină în primul rând, rezistența în timp a vopsirii. O bună vopsea inițială este mai economică decât mai multe vopsiri de întreținere, aplicate periodic.

a) **Straturi bituminoase.** Straturile bituminoase se întrebuințează mult pentru a proteja metalele contra acțiunii corozive a atmosferei, a apei, a soluțiilor și a substanțelor chimice, a solului. Primul strat (grundul) este bitumen disolvat la cald într'un solvent (de exemplu white-spirit) și întins sau pulverizat la rece pe metal. După evaporarea solventului se întinde, la cald, al doilea strat de bitumen topit, conținând ca umplutură : mică, talc, asbest, etc., în proporție de 15 — 40%.

Țevile îngropate în pământ sunt bine protejate printr'un strat multiplu, format din : *a)* un grund ca mai sus, depus pe metalul curățit ; *b)* un strat de bitumen cu umplutură, întins la cald ; *c)* un înveliș de asbest, pânză de iută sau cânepă sau hârtie, îmbibate cu asfalt ; *d)* un al doilea strat de bitumen cu umplutură, și *e)* un al doilea înveliș de hârtie.

b) **Straturi de cauciuc.** Cauciucul natural vulcanizat, cauciucul sintetic și polimeri asemănători cauciucului, pot fi întrebuințați singuri sau împreună cu alți componenți, pentru a forma straturi protectoare cu proprietăți mecanice, fizice și chimice remarcabile, dintre care, aici, interesează în special rezistența la coroziune.

Cauciucul moale și ebonita rezistă bine la acizii fluorhidric (concentrația sub 50%), sulfuric (concentrația sub 50%), clorhidric, fosforic (concentrația sub 85%), fluosilicic, formic, acetic, la hidroxizii alcalini, la soluțiile sărurilor minerale. Cauciucul nu rezistă (disolvare, umflare) la substanțele organice și, în special, la hidrocarburi.

Pentru proprietățile cauciucului și metodele de căptușire cu cauciuc a aparatelor v. I. I. Clinov : Coroziunea aparaturii chimice și materiale anticorozive.

INHIBITORI ŞI PASIVATORI

Inhibitorii sunt substanţe organice sau anorganice care, adăugite în cantităţi mici în mediul coroziv, micşorează viteza de coroziune sau o anulează. Acţiunea lor poate fi considerată ca mărind polarizaţia anodică sau catodică. In fig. 8, curbele pline indică variaţia potenţialului (ca efect al polarizaţiei) în funcţie de densitatea curentului; dacă rezistenţa electrică a electrolitului este neglijabilă, curentul de echilibru — şi deci coroziunea — corespund densităţii de curent D. In cazul din figură, polarizaţia catodică este determinantă. Adăugind în electrolit un inhibitor catodic, polarizaţia catodică este dată de curba punctată şi curentul de echilibru corespunde densităţii de curent d, inferioară lui D. Coroziunea este deci frânată prin inhibitorul catodic. Dacă acelaşi inhibitor produce şi o polarizaţie anodică, sau se adaugă un inhibitor anodic, densitatea curentului se stabileşte în d'.

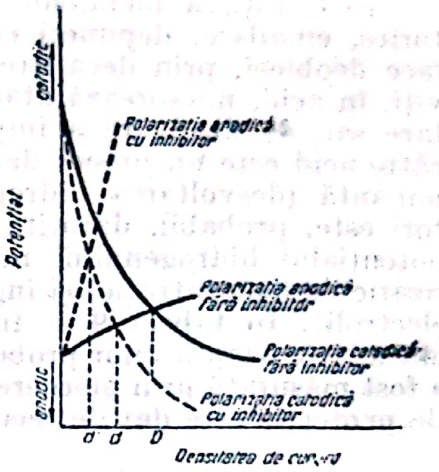


Fig. 8. Influenţa inhibitorilor asupra polarizaţiei şi a densităţii curentului de echilibru.

Hidroxizii, cromaţii, fosfaţii, silicaţii şi carbonaţii sunt exemple de inhibitori anodici. Ei micşorează viteza de coroziune a fierului şi a altor metale, mărind polarizaţia anodică, probabil prin formarea unui strat protector pe suprafaţa metalului.

Sărurile de magneziu, zinc sau nichel acţionează ca inhibitori catodici asupra oţelului cufundat în apă, probabil prin formarea şi precipitarea hidroxizilor $Mg(OH)_2$, $Zn(OH)_2$ sau $Ni(OH)_2$ pe suprafaţa metalului din apropierea nivelului lichidului, care devine catod; în vecinătatea catodului, electrolitul, fiind alcalin, poate forma hidroxizi. Polarizaţia catodică se explică prin îngreunarea difuziunii oxigenului la catod. Tot ca inhibitori catodici pot fi considerate şi sărurile de calciu în ape care conţin bioxid de carbon; efectul inhibitor se explică prin precipitarea de carbonat de calciu pe suprafeţele catodice, unde alcalinitatea permite formarea carbonatului.

Nu pot fi date reguli generale asupra naturii şi concentraţiei inhibitorului sau a rezultatului care poate fi aşteptat. Fiecare caz nou trebue considerat şi studiat ca o problemă independentă. Incercările experimentale sunt inevitabile. Eficacitatea unui inhibitor depinde de natura metalului şi a electrolitului (prezenţa altor ioni, în special ioni de clor), de viteza de circulaţie a electrolitului şi de alte cauze greu de prevăzut. Aceeaşi substanţă, care dă rezultate bune în unele cazuri, poate fi ineficace sau dăunătoare, prin stimularea coroziunii, în alte cazuri. Alteori un inhibitor, deşi reduce coroziunea generală a suprafeţei, este totuşi periculos prin concentrarea coroziunii pe suprafeţe mici, cu formare de cratere sau de străpungeri în metalul pe care ar trebui să-l protejeze. Din contră, o substanţă, în general dăunătoare, poate servi uneori ca inhibitor. Astfel, oxigenul care, în general, activează coroziunea, poate deveni un inhibitor prin formarea de straturi protectoare. O concentraţie mare de oxigen la suprafaţa unui metal micşorează posibilitatea coroziunii, însă, dacă într'un punct slab coroziunea începe, ea este accelerată prin creşterea concentraţiei oxigenului. In general, inhibitorul este consumat treptat prin acţiunea lui chimică asupra metalului protejat; dacă nu sunt adăugite noi cantităţi de inhibitor sau dacă există locuri (sub cruste neaderente, sub depuneri de precipitate sau de noroi, în crăpături, între două piese

vecine), unde inhibitorul nu poate ajunge sau nu este reînnoit, coroziunea anodică nu mai este împiedicată.

Pasivatorii sunt substanțe care nu acționează ca inhibitorii, prin mărirea polarizației, ci prin schimbarea potențialului metalului cufundat în lichidul în care au fost adăugați. La p. 1457 a fost expus cazul fierului, al cărui potențial crește, când în electrolit se adaugă un cromat. Eficacitatea pasivatorilor depinde de factori asemănători cu cei care influențează eficacitatea inhibitorilor.

Urmează enumerarea unor aplicații mai importante ale inhibitorilor :

a) Curățirea metalelor, în special a oțelului, pentru galvanizare, cositorire, emailare, depuneri electrolitice sau pentru îndepărtarea crustelor, se face deobicei, prin decapare cu acid. Adăugarea de inhibitori organici potriviți, în acid, micșorează atacul metalului, fără a influența viteza de îndepărtare sau de disolvare a impurităților și a crustelor. Atacarea metalului de către acid este un proces de coroziune în care polarizația catodică este determinantă (desvoltarea hidrogenului). Acțiunea protectoare a acestor inhibitori este, probabil, datorită formării unui film orientat care mărește supratensiunea hidrogenului, mărește concentrația locală a hidrogenului (polarizație de concentrație) și îngreunează difuziunea hidrogenului dela metal spre electrolit. In tabela 9 se indică numele câtorva inhibitori organici a căror eficacitate asupra unor probe de oțel cufundate, la 25°C, în acid sulfuric 4,9%, a fost măsurată prin pierderea de greutate în 48 de ore ; eficacitatea sau gradul de protecție este dat de relația :

$$P = \frac{v - v_i}{v} 100.$$

în care :

P este protecția sau eficacitatea inhibitorului, în % ;
v — viteza de coroziune fără inhibitor ;
v_i — viteza de coroziune cu inhibitor.

Tabela 9 dă concentrația câtorva inhibitori organici, necesară pentru o eficacitate de 90% și de 50%.

Tabela 9

Eficacitatea unor inhibitori organici

Inhibitorul	% (greutate) inhibitor necesar pentru o protecție de		Inhibitorul	% (greutate) inhibitor necesar pentru o protecție de	
	90%	50%		90%	50%
o-Toliltiouree	0,0034	—	α-Naftilamină	—	0,051
Feniltiouree	0,009	—	Benzaldehidă	0,19	0,064
Tiouree	0,011	—	Sulfonat aromatic	—	0,08
2-Tionaftol	0,032	—	Dimetilamină	0,64	0,084
Formaldehidă	—	0,012	Etilendiamină	—	0,37
Etilmercaptan	0,093	0,013	Alcooli supriori sulfonați	—	0,60
Tiofenol	0,24	0,022	Trietanolamină	0,5	0,58
Ulei mineral sulfonat	0,38	0,04	Piridină	—	0,96
Acetaldehidă	—	0,044	p-Toluidină	—	1,14

b) Pentru instalațiile de oțel, cu recirculație de apă, se recomandă :

— Silicat de sodiu în concentrație de 0,2 cm^3 (sirop cu 36—38%) silicat la litrul de apă în circulație (sau mai mult), pentru a reacționa alcalin față de fenolftaleină.

Scanned with OKEN Scanner

— Bicromat de sodiu ($Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$) 0,01% + sodă caustică 0,0027%.
— Cromat de sodiu în concentrații de 0,05—0,5 g/l (cantitățile mai mari sunt economice în sistemele care funcționează fără pierderi).
— Silicat de sodiu 0,3%, carbonat de sodiu 0,4%, fosfat disodic 0,8% sau cromat de potasiu 0,2%, pentru apă puțin salină (până la 0,02 g/l NaCl și tot atât Na_2SO_4) și silicat de sodiu 0,8%, carbonat de sodiu 1,5%, fosfat de sodiu 1% sau cromat de potasiu 0,4% pentru apă salină (0,250 g/l NaCl și tot atât Na_2SO_4) dau oțelului o protecție totală.
— Gluconatul de sodiu și crom este eficace în sistemele de răcire.

c) Pentru instalații de aluminiu, cu recirculație de apă, cromatul de sodiu 0,1% (în ape acide sau neutre) și bicromatul de sodiu 0,1% (în ape alcaline sau neutre) sunt eficace. In prezența sărurilor de cupru, sau dacă aluminiul este în contact cu alte metale (cupru, alamă, plumb), se întrebuințează bicromat de sodiu în concentrație de 1%.

d) Pentru conductele de benzină se recomandă cromat de sodiu sau azotit de sodiu plus hidroxid de sodiu.

e) Pentru instalațiile frigorifere cu saramură de clorură de calciu, inhibitorul recomandat este bicromatul de sodiu ($Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$) 1,6 g/l, plus hidroxid de sodiu suficient pentru a transforma bicromatul în cromat. Pentru saramura de clorură de sodiu, se recomandă o cantitate dublă de inhibitor. In cazurile în care bicromatul nu poate fi întrebuințat (toxic) se înlocuește cu fosfat disodic ($Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$) 1,6 g/l. In instalațiile de aluminiu se prescrie tot bicromat de sodiu, în concentrație de 1% față de concentrația ionului de clor.

f) Inhibitorii pentru oțel în soluții acide sunt cei dela punctul *a* de mai sus. Pentru cupru și bronzuri în acid sulfuric se folosește ca inhibitor tiocianatul de benzil. Cromații sunt eficace și pentru protecția aluminiului în acid clorhidric, acid fosforic sau acid azotic.

g) Soluțiile bazice nu atacă oțelul; cu alte cuvinte, chiar substanța bazică este un inhibitor. Silicații de sodiu și fluorosilicații de sodiu sunt inhibitori pentru aluminiu în soluție de carbonat de sodiu.

CONDIȚIONAREA MEDIULUI COROZIV

Măsurile pentru prevenirea coroziunii, din această categorie, au scopul de a elimina componenții periculoși din mediul coroziv, prin metode chimice, fizice sau mecanice. Exemple: neutralizarea apelor reziduale, îndepărtarea bioxidului de carbon prin pulverizarea apei care îl conține, îndepărtarea oxigenului (desaerarea) din apele pentru alimentarea cazanelor de abur prin vacuum, încălzirea la fierbere, pulverizarea, sau tratarea chimică cu sulfat de sodiu (cazanele de abur moderne, la presiuni înalte, cer ca apa de alimentare — pe lângă alte condiții — să fie și, practic, lipsită de oxigen).

PROTECȚIA CATODICĂ

Pe suprafața unui metal supus coroziunii apar suprafețe anodice, unde metalul trece în soluție și suprafețe catodice, pe care au loc reacții de reducere (desvoltare de hidrogen), deobicei fără atacarea metalului. In apropierea suprafeței metalului, electrolitul trebue imaginat ca fiind împânzit cu linii de forță după care curentul trece dela diferiți anozi la diferiți catozi.

Fig. 9 este o reprezentare simplificată a unei porțiuni din metalul supus coroziunii: un anod este încadrat simetric de doi catozi și se presupune că

curentul anodic, proporţional cu patru unităţi (arbitrar alese), se împarte exact în două către cei doi catozi vecini (care primesc deci fiecare câte un curent egal cu două unităţi).

Dacă se introduce, la o distanţă convenabilă de metalul expus coroziunii un anod auxiliar şi, cu ajutorul unei surse exterioare de curent, se formează un circuit electric (sursa — anod auxiliar — electrolit — metal — sursă) un curent electric va trece dela anodul auxiliar la metal. Presupunând că sursa exterioară dă un curent de 6 unităţi, care se repartizează între anodul şi catodul metalului, ca în fig. 10, situaţia finală va fi cea din fig. 11, rezultată din supra-

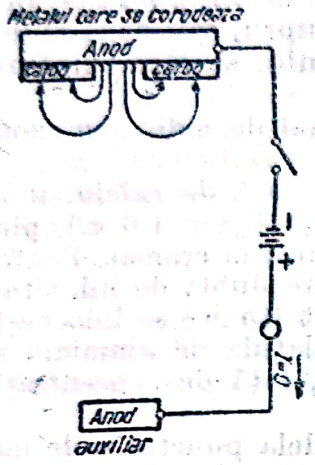


Fig. 9. Curenţi locali, formaţi între un anod şi doi catozi vecini.

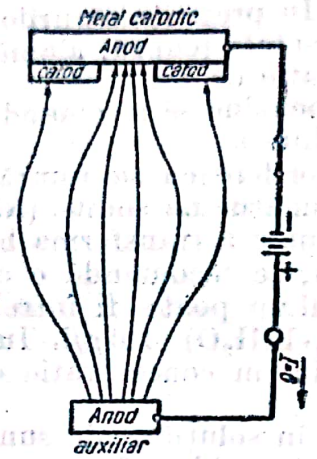


Fig. 10. Distribuţia curentului exterior $I = 6$.

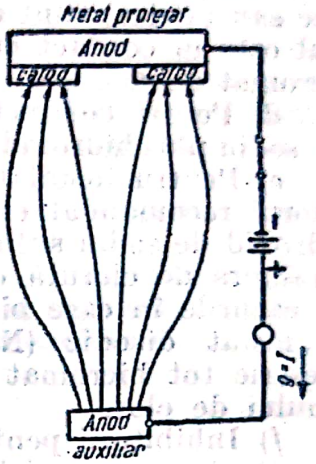


Fig. 11. Distribuţia curentului rezultant.

punerea şi însumarea vectorială a curenţilor. Efectul aparent şi util este că suprafaţa anodică a metalului protejat nu mai debitează curent şi deci nu mai este corodată. Când curentul exterior este mărit, anodul iniţial devine catod şi primeşte curent dela anodul auxiliar.

In complexitatea de curenţi, forţe electromotoare şi rezistenţe care se desvoltă, fie între suprafeţele anodice şi catodice ale metalului, fie între acestea şi anodul auxiliar, următoarele reguli servesc la determinarea stării rezultante:

a) distribuţia curenţilor elementari este determinată numai de rezistenţele relative dealungul circuitului şi este independentă de forţele electromotoare;

b) valoarea fiecărui curent elementar depinde, la o anumită rezistenţă, numai de valoarea forţei electromotoare din care provine;

c) curentul rezultant (valoarea, direcţia şi sensul) rezultă din însumarea vectorială a curenţilor elementari (individuali).

Teoria suprafeţei cu mai mulţi electrozi a fost formulată de G.V.Achimov.

Din cele de mai sus rezultă că nu existenţa unei forţe electromotoare între metal şi anodul auxiliar constitue protecţia metalului contra coroziunii, ci existenţa curentului electric între anodul auxiliar şi metal împiedică coroziunea. Mai mult, acest curent trebue să depăşească o valoare limită minimă pentru ca să poată fi oprită coroziunea. La o valoare mai mică a curentului protector coroziunea este numai frânată; la o valoare mai mare, diferenţa de curent este inutilă sau formează o rezervă de siguranţă. Polarizaţia anodică micşorează valoarea limită minimă a curentului.

Valoarea aproximativă a curentului minim de protecţie variază cu natura suprafeţei metalice şi cu condiţiile în care ea lucrează. Valorile din tabela 10

sunt numai indicative; de fiecare dată curentul protector necesar trebue să rezulte din determinări experimentale chiar asupra sistemului considerat.

Tabela 10

Curentul minim de protecţie pentru oţel (A/cm²)

Oţel în sol neutru anaerob, cu bacterii reducătoare active	$4{,}5 \cdot 10^{-5}$
Oţel în apă de mare în mişcare	$1{,}5 \cdot 10^{-5}$
Oţel în apă fierbinte (saturată cu oxigen)	$1{,}5 \cdot 10^{-5}$
Oţel în apă proaspătă în mişcare	$6 \cdot 10^{-6}$
Oţel în sol neutru, anaerob steril	$4{,}5 \cdot 10^{-7}$
Oţel în beton conţinând halogeni	$4{,}5 \cdot 10^{-7}$

Suprafaţa pentru care se consideră densităţile curentului din tabela 10 este suprafaţa totală a metalului protejat. Densitatea pe suprafeţele anodice — de multe ori punctiforme — este mult mai mare.

Curentul protector poate fi produs de o sursă exterioară (acumulator,

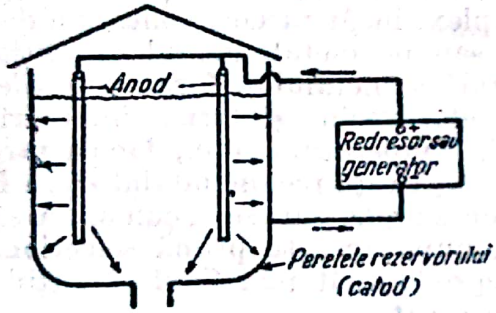


Fig. 12. Protecţia catodică a unui rezervor de apă.

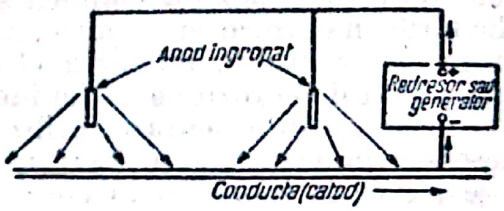


Fig. 13. Protecţia catodică a unei conducte îngropate.

generator sau redresor) de curent continuu sau redresat, capabilă să dea intensitatea necesară. Voltajul corespunde rezistenţei electrice a mediului coroziv (soluţie, sol), distanţei între anodul auxiliar şi metal, numărului şi repartiţiei anozilor auxiliari şi intensităţii necesare de curent. Fig. 12 şi 13 arată principiul de montaj pentru protecţia catodică a unui rezervor şi a unei conducte: anozii sunt legaţi la polul pozitiv al sursei de curent, iar suprafaţa de protejat, la polul negativ.

O altă posibilitate de producere a curentului necesar protecţiei catodice, fără sursă exterioară de curent, constă în introducerea unui metal cu potenţial electronegativ — zinc, magneziu, aluminiu — în mediul coroziv. Forţa electromotoare rezultată din diferenţa de potenţial produce curentul.

Protecţia catodică a fost aplicată cu succes la apărarea contra coroziunii a conductelor de oţel îngropate, a rezervoarelor (de apă, benzină, ţiţei, etc.), a condensatorilor, a instalaţiilor pentru condiţionarea apei, etc. Deasemenea, instalaţiile chimice care lucrează cu lichide corozive pot fi protejate catodic, cu rezultatul folosirii, pentru construcţia lor, a unor metale mai comune decât cele care ar fi necesare pentru evitarea coroziunii fără protecţie catodică.

CERCETAREA EXPERIMENTALĂ A COROZIUNII

Ca orice cercetare experimentală, cercetarea coroziunii trebue astfel concepută şi executată, încât să corespundă scopului bine determinat care se urmăreşte.

In coroziune, scopurile sunt multiple, de exemplu:

— studiul mecanismului coroziunii;
— alegerea materialului corespunzător în condiţii precizate;
— determinarea condiţiilor în care un anumit material poate fi utilizat;
— controlul impurificării produselor prin coroziune.

Varietatea metodelor pentru studiul mecanismului coroziunii este nelimitată; aproape fiecare verificare a unei ipoteze necesită o nouă metodă de cercetare şi o aparatură originală. Caracteristice oarecum generale ale acestor metode sunt: folosirea unor instrumente precise şi delicate de măsură, crearea de condiţii artificiale bine controlate, interpretarea atentă a rezultatelor.

Dorinţa cercetătorilor în domeniul coroziunii este să găsească metode de coroziune accelerată care să scurteze timpul de încercare; metodele de coroziune accelerată s'au dovedit însă nesatisfăcătoare, deoarece tocmai prin caracterul lor schimbă condiţiile reale în care va lucra metalul. Totuşi, unele dintre aceste metode sunt încă folosite, dar rezultatele trebue acceptate numai pentru orientare şi interpretate cu grijă.

Există o literatură bogată asupra coroziunii şi toate cazurile importante au fost cercetate. Dar indicaţiile din literatură nu trebue însuşite totdeauna direct. Procesul coroziunii este atât de complex, încât rareori condiţiile determinante sunt aceleaşi; mici impurităţi în sau pe metal, modul de obţinere a metalului. compoziţia chimică şi structurală a metalului, forma suprafeţei, solicitările mecanice şi termice, natura pieselor vecine şi forma îmbinărilor, natura electrolitului, mişcarea electrolitului, temperatura, etc., fac ca rareori două cazuri de coroziune să fie identice. Deaceea este recomandabil să se facă întâi încercări de orientare, utilizând metode simple, sau se recomandă să se folosească indicaţiile din literatură şi apoi, după această primă selecţionare, să se treacă la încercări în condiţii care reproduc cât mai fidel condiţiile în care vor funcţiona piesa sau metalul de încercat.

Metodele existente pentru determinarea vitezei de coroziune sau a cantităţii de metal corodat se bazează pe:

— observaţia vizuală;
— pierderea în greutate;
— câştigul în greutate;
— schimbarea rezistenţei electrice;
— măsurarea cantităţii de hidrogen desvoltat;
— măsurarea cantităţii de oxigen adsorbit;
— măsurarea adâncimii coroziunii;
— analiza microscopică;
— schimbarea proprietăţilor fizice;
— măsurarea potenţialului metalului;
— măsurări de forţe electromotoare;
— măsurarea rezistenţei filmului la difuziune;
— polarizaţia anodică şi catodică;
— măsuri optice;
— concentraţia electrolitului în ioni metalici.

Multe dintre metodele enumerate mai sus au numeroase variante. Incercările pot fi:

— cu imersie (cufundare) totală;
— cu cufundare repetată (periodică);

— prin stropire cu soluţie de sare;
— cu circulaţia electrolitului;
— prin expunere în aer;
— prin menţinere sub sarcină;
— prin expunere în sol.

Cerçetarea poate să se refere la metal, la stratul metalic protector, la vopsea sau la alte straturi organice, sau la protecţia catodică. Enumerările de mai sus nu epuizează toate posibilităţile.

Coroziunea metalelor sau rezistenţa lor la coroziune se exprimă, fie prin observaţii descriptive ale suprafeţei după un timp determinat de contact cu mediul coroziv, în condiţii definite, fie prin pierderea în greutate (în g/m²·an). Corespondenţa între pierderea în greutate şi rezistenţa la coroziune (stabilitatea chimică) este arătată în tabela alăturată.

Pierderea în greutate g/m² · h	Stabilitatea chimică
sub 0,1	perfectă
0,1 — 1,0	suficientă
1,0 — 3,0	moderată
3,0 — 10,0	puţin stabilă
peste 10	instabilă

Pentru ca rezultatele coroziunii diferitelor metale să poată fi comparate între ele, se preferă să se exprime coroziunea în grosimea metalului care a fost atacată într'un timp dat; această formă de a exprima coroziunea are ca unităţi mm/zi, mm/an sau μ/an. Relaţia dintre grosimea pierdută (în mm/an) şi pierderea în greutate (în g/m²·zi) este:

$$\textit{Grosimea pierdută} = 365 \frac{\textit{Pierderea în greutate}}{\gamma}$$

în care: γ este greutatea specifică, în kgf/m³.

Rezistenţa metalelor şi a aliajelor la coroziune poate fi apreciată cantitativ după scara zecimală introdusă de G. V. Jemciujin (tabela 11).

Tabela 11

Scara zecimală a lui G. V. Jemciujin pentru rezistenţe la coroziune

Pierderea în greutate mm/an	Scara zecimală
<0,01	0
0,01—0,1	I
0,1—0,5	II
0,5—1,0	III
1,0—1,5	IV
1,5—2,0	V
2,0—3,0	VI
3,0—6,0	VII
6,0—10,0	VIII
>10,0	IX

In cadrul acestei secţiuni nu pot fi expuse decât sumar câteva dintre metodele mai importante.

a) **Incercări cu imersie totală.** Aceste încercări se fac în vase sau în ţevi în care probele sunt cufundate în electrolitul care interesează, saturat cu aer sau cu oxigen. Probele sau electrolitul sunt în continuă mişcare. In fig. 14 şi 15 sunt date ca exemple schiţele unor aparate pentru încercări cu imersie totală, în care proba este mişcată în vas, iar în fig. 16 este arătată, tot ca exemplu, influenţa diferiţilor factori asupra vitezei de coroziune. Pentru alte metale sau pentru alte condiţii, efectul diferitelor influenţe poate fi diferit sau chiar inversat.

Coroziunea este evaluată prin pierderea în greutate a probelor, adâncimea craterelor, pierderea de rezistenţă la tracţiune, observaţie microscopică.

In fig. 17 este redată schiţa aparatului construit de V. V. Gluscenco pentru studiul coroziunii metalelor prin electrolit aerat, în circulaţie. Acest aparat

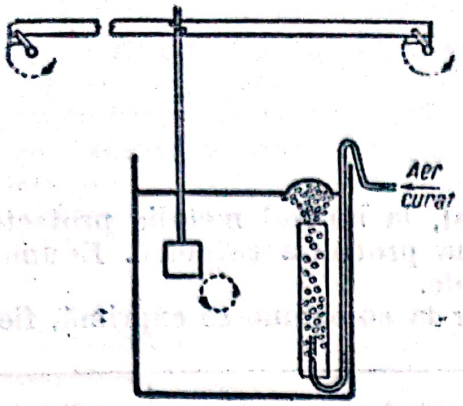


Fig. 14. Aparat pentru încercări cu imersie totală (mişcare circulară a probei).

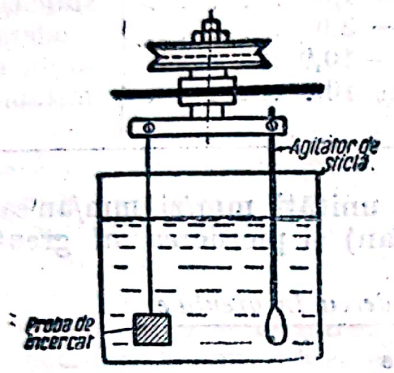


Fig. 15. Aparat pentru încercări cu imersie totală (mişcare rotativă a probei).

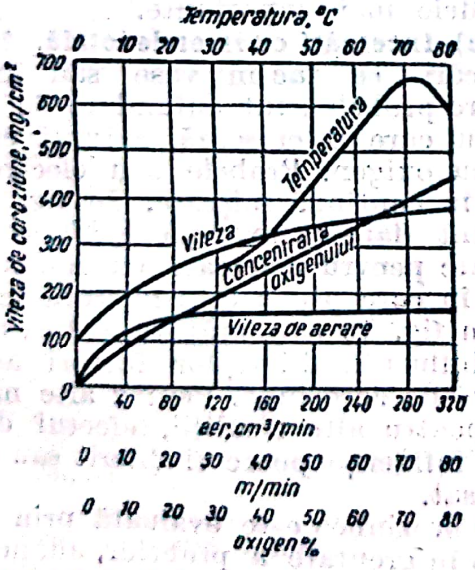


Fig. 16. Influenţa diferitelor variabile asupra coroziunii (Ni 70 % + Cu 30 % în soluţie de 5 % acid sulfuric).

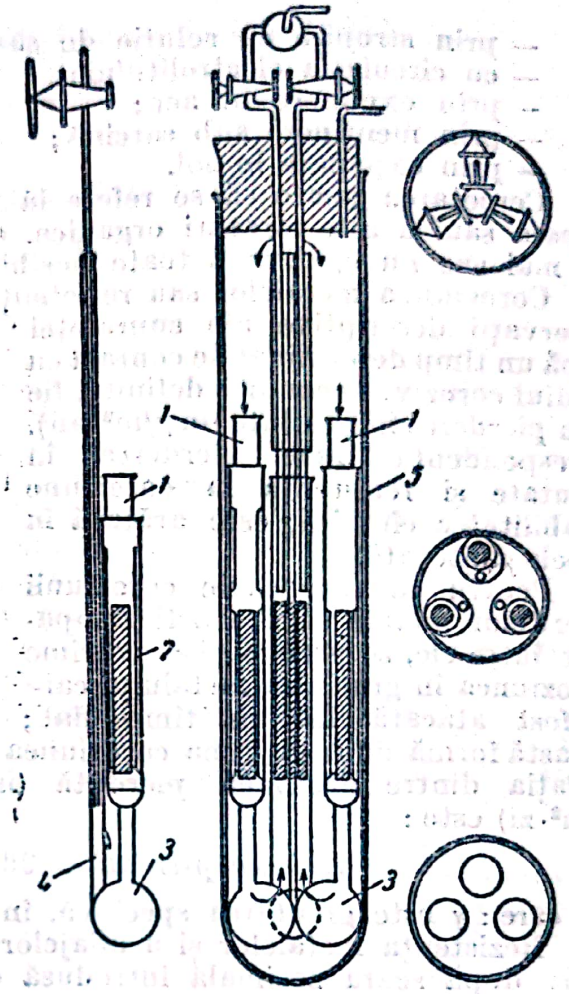


Fig. 17. Aparatul lui Gluscenco.

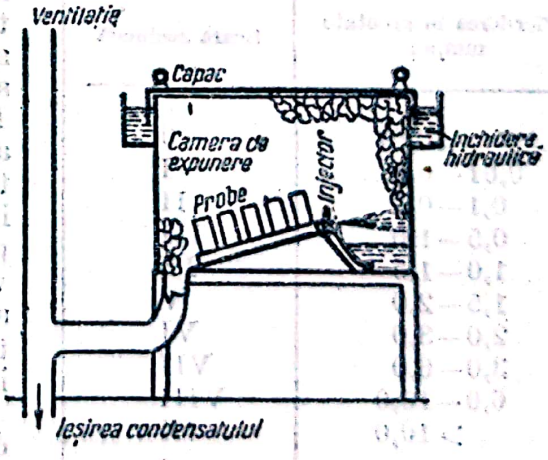


Fig. 18. Aparat pentru încercări de coroziune prin stropire cu soluţie de clorură de sodiu.

este o perfecţionare a aparatului lui G. A. Achimov. Aparatul este format din trei tuburi identice *1*, de sticlă, destul de largi pentru a introduce în ele proba de cercetat; pentru ca proba să nu atingă peretele şi să lase loc pentru circulaţia soluţiei, tubul este prevăzut cu trei nervuri *2*, iar jos, cu o îngustare laterală. Fiecare tub este continuat cu un tub mai subţire, curbat în sus *3*. Soluţia intră prin tubul *1* şi iese prin tubul *3*; circulaţia soluţiei este obţinută cu ajutorul unui curent de aer adus printr'un tub *4*, prevăzut cu robinet, şi care pătrunde până aproape de partea inferioară a tubului *3*. Cele trei elemente se introduc într'un cilindru de sticlă *5*. Aspirând aerul cu o trompă, trecerea aerului şi circulaţia soluţiei sunt asigurate în modul cel mai simplu.

b) **Metoda prin stropire cu soluţie de sare.** Aceasta este o metodă de coroziune accelerată. Transpunerea rezultatelor, pentru condiţiile reale în care va lucra metalul încercat, se bazează pe corelaţii empirice.

Metoda constă în expunerea probelor metalice (10 × 15 cm) cu sau fără strat protector de vopsea, într'o cameră termostat (35°C), la acţiunea unei ceţe de soluţie de clorură de sodiu (20%), obţinută cu ajutorul uneia sau al mai multor duze sau injectoare, prin care se pulverizează soluţia cu aer comprimat. Duza nu trebue să bată direct în probele cercetate. Fig. 18 reprezintă un aparat pentru astfel de încercări.

c) **Metode electrice.** In studiul coroziunii, ca proces electrochimic, metodele electrice sunt cele mai indicate pentru a obţine informaţii sau verificări de ipoteze asupra mecanismului coroziunii. Metodele de cercetare ştiinţifică fiind mai numeroase decât metodele pentru încercarea rezistenţei metalelor la coroziune, ele sunt specifice fiecărei probleme la care trebue să răspundă: principiul metodei, aparatura, modul de lucru şi interpretarea rezultatelor depind de ingeniozitatea şi de abilitatea cercetătorului. Ele se bazează pe măsurarea curentului care produce coroziunea sau pe măsurarea efectelor lui (desvoltare de hidrogen, adsorbţie de oxigen, cantitatea de metal trecută în soluţie, îngroşarea depunerilor, variaţia pH-ului pe suprafaţa metalului) şi pe măsurarea forţelor electromotoare între suprafaţa metalului şi un electrod auxiliar (electrod de calomel, de clorură de argint, de sulfat mercuros, de oxid mercuric). Unele metode studiază starea electrică rezultantă a întregii suprafeţe, iar altele explorează porţiuni mici ale suprafeţei metalului.

Aparatul Duffek din fig. 19, pentru studiul electrochimic al coroziunii, este format dintr'un clopot prins cu cleme de o cuvă în care se află vasul cu electrolitul, din probă (100 × 8 × 8 mm), fixată într'un stativ, dintr'un electrod auxiliar cu mercur. In clopot şi în cuvă sunt prevăzute deschideri pentru introducerea de aer sau de oxigen în electrolit, pentru ieşirea oxigenului, şi pentru scoaterea conductorilor care leagă electrodul auxiliar şi proba la un milivoltmetru (cu mare rezistenţă interioară). Deobicei încercările se fac cu oxigen sub o mică suprapresiune (60 mm col. apă) care accelerează mult coroziunea (apreciat la 120 de ori) faţă de cea care se produce într'o soluţie sub aerul la presiune atmosferică.

Pe acelaşi principiu funcţionează şi aparatul, mai simplu, dar cu aceleaşi posibilităţi, reprezentat în fig. 20.

Acest aparat este format dintr'un cilindru de sticlă cu înălţimea de 20 cm şi cu diametrul de 5 cm, astupat cu un dop perforat prin care trec: 1) în mijloc, clema pentru susţinerea probei, şi care este, în acelaşi timp, şi anodul celulei; 2) tubul pentru aducerea oxigenului (deasupra electrolitului sau prin barbotare); 3) tubul pentru ieşirea oxigenului prin care trece, în acelaşi timp, şi conductorul (nichel) în contact cu mercurul (catodul) dela fundul cilindrului; 4) gâtul pâlniei de umplere, care este gradat, pentru ca să servească şi ca manometru spre a indica presiunea din aparat; 5) un termometru. Aparatul este uşor de construit şi poate servi la măsurări în con-

diţii variate (electroliţi diferiţi, influenţa gazelor, oxigen, aer, bioxid de carbon, gaze de ardere, presiune variabilă, temperatură variabilă).

d) **Metode pentru încercarea straturilor protectoare organice.** Acţiunea protectoare a straturilor organice (vopsele, lacuri, etc.), se obţine, fie prin determinarea duratei de distrugere vizibilă a stratului sau a metalului expus în mediile şi în condiţiile care interesează, fie prin determinarea, la intervale periodice, a variaţiei unor proprietăţi fizice care ilustrează gradul de degradare al filmului protector (grosimea stratului, adeziunea, pierderea elasticităţii, rezistenţa la lovire sau la abraziune, permeabilitatea, porozitatea).

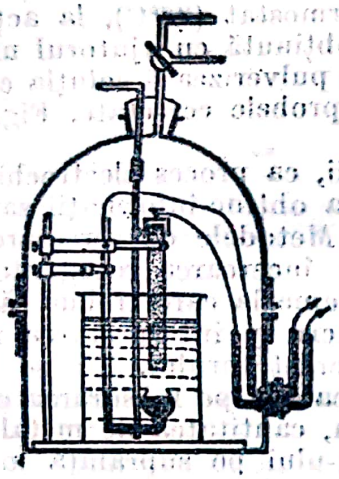


Fig. 19. Aparatul Duffek pentru studiul coroziunii.

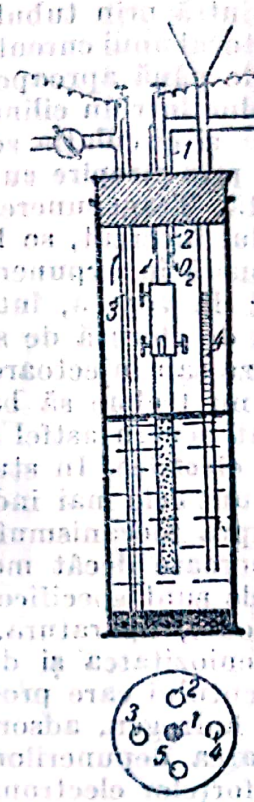


Fig. 20. Aparat simplificat pentru studiul coroziunii.

e) **Metode colorimetrice sau electrografice.** Suprafeţele metalice, cu sau fără straturi protectoare metalice sau organice, supuse coroziunii unui electrolit, pot fi cercetate prin urmele colorate lăsate pe o hârtie îmbibată cu anumiţi reactivi (indicatori) şi întinsă pe suprafaţa de cercetat sau strânsă între această suprafaţă şi un alt metal, care formează un electrod auxiliar, cu sau fără introducerea unui curent exterior. Suprafeţele anodice sau catodice, sau suprafeţele rămase neprotejate, prin deteriorarea sau aplicarea defectuoasă a stratului protector, lasă pe hârtia indicatoare urme colorate.

Astfel, o soluţie de clorură de sodiu (1%) cu cantităţi mici de fenolftaleină şi fericianură de potasiu, care este pusă în electrolit sau care se întinde cu gelatină pe suprafaţa de cercetat (oţel), sau cu care se îmbibă o hârtie aplicată pe această suprafaţă, produce o coloraţie albastră, în porţiunile anodice, şi o coloraţie roşie, în porţiunile catodice ale suprafeţei.

f) **Expunerea probelor în atmosferă.** Aceasta este o metodă de lungă durată, dar dă rezultate sigure, care nu pot fi înlocuite prin cele obţinute cu metodele de coroziune accelerată. Compoziţia atmosferei (industrială, urbană, rurală, maritimă), umiditatea medie, precipitaţiile atmosferice, temperatura şi insolaţia — adică factorul geografic — influenţează în mare măsură viteza coroziunii. In tabela 12 se dă, ca exemplu, activitatea

relativă de coroziune a diferitelor feluri de atmosfere. Se menţionează, în mod special, lucrările executate la Academia de Ştiinţe a U.R.S.S., sub conducerea lui G. V. Achimov, privind organizarea reţelei de staţiuni ale Uniunii Sovietice pentru studiul coroziunii în funcţie de factorul geografic.

g) **Încercări în instalaţii chimice.** O instalaţie chimică identică cu cea pentru construcţia căreia se caută metalul sau învelişul protector cel mai potrivit, oferă condiţiile optime pentru cercetarea coroziunii. Pentru procese noi se recomandă construirea unei instalaţii-pilot numai în scopul realizării încercărilor de coroziune în condiţii identice cu cele din instalaţia industrială. Probe (rondele cu diametrul de circa 53 mm) din diferitele metale presupuse că ar putea da rezultate satisfăcătoare — montate paralel şi distanţat în stative speciale, izolate electric (sticlă), sunt introduse în diferite locuri din instalaţie şi apoi efectul coroziunii este cercetat după un timp determinat. Alteori, porţiuni de ţeavă din diferitele metale sunt reunite prin flanşe (izolate electric) pentru a forma o conductă a instalaţiei.

Tabela 12

Coroziunea oţelului carbon în funcţie de felul atmosferei

Felul atmosferei	Coroziunea (valori relative)
Atmosferă continentală	1 — 9
Atmosferă curată maritimă . . .	38
Atmosferă semi-industrială maritimă	50
Atmosferă industrială	65
Atmosferă industrială foarte impură	100

MATERIALE PENTRU CONSTRUCŢIA APARATELOR CHIMICE

Varietatea mare de materiale folosite pentru construcţia aparatelor şi a instalaţiilor din industria chimică este, în primul rând, consecinţa condiţiilor foarte diferite de coroziune. Aproape toate materialele de construcţie existente sunt folosite la realizarea aparaturii chimice: metale şi aliaje, materiale ceramice, materiale plastice, vopsele, lacuri, lemn, etc. Alegerea materialului potrivit este de multe ori o problemă grea şi de mare importanţă. In literatură se găsesc tabele cu materialele recomandate, de exemplu tabelele din Manualul Inginerului Chimist, vol. II, p. 2002—2031. Aceste tabele trebue considerate numai ca indicaţii de orientare. Informaţii mai complecte trebue extrase din lucrările de specialitate; verificarea experimentală este indispensabilă, mai ales pentru procesele sau procedeele noi, când instalaţia-pilot, construită numai pentru informaţii referitoare la coroziune şi la încercarea materialelor, este inevitabilă.

Tabelele care urmează, prezentate într'o formă foarte restrânsă, indică rezistenţa metalelor şi aliajelor, în diferite medii şi la temperaturi, după scara zecimală, rezumate după Manualul Inginerului Mecanic din Fabricile Chimice, Moscova 1950.

In prima coloană a tabelelor 14—16 şi 19—28 sunt trecute numerele materialelor care corespund cu cele din tabela 13. Semnul * arată că determinarea s'a făcut în lichidul agitat.

Tabela 13

Compoziția metalelor și aliajelor menționate în tabelele *14 — 16* și *19 — 28*

Nr.	Metalul sau aliajul	Compoziția chimică %	Denumirea (sovietică)
1	Aluminiu	Al = 99,5 — 99,9; Fe = 0,27—0,29 Si = 0,14—0,28; Cu = 0,01—0,02	A0; A1; A2 (GOST 3549-47)
2	Bronz de aluminiu	Cu = 89—90; Al = 7,6—10,05 Fe ⩽ 2,3	Br. A7 (GOST 493-41)
3	Bronz cu cositor și zinc	Cu = 85—91; Sn = 8,5—12 Zn = 1,54—3,3; Fe = 0,1 Pb = 0,23—0,67	Br. OȚ 10—2 de tunuri admiraliti
4	Bronz fosforos	Cu = 82; Sb = 13,9; Sn = 4 P = 0,44; Ni = 0,2; Zn = 0,3	Br. OF 6,5—0,4 (GOST 1761-42)
5	Alamă	Cu = 56,5—85; Zn = 15—40 Sn ⩽ 0,12	L 80; L 68; L 62 (GOST 1019-41)
6	Cupru	Cu = 99—99,9; Fe ≅ 0,11	Ml, M2, M3, M4 (GOST 859-41)
7	Monel	Ni = 60—70; Cu = 25—35 Si = 1,5; Mn ⩾ 2; P ⩽ 2,8 Fe = 1—3; S = 0,02	NMJ Mț 28—2,5— —1,5 (GOST 492-41)
8	Nichel	Ni = 99—99,8	N0; Nl; N2 (GOST 849-49)
9	Plumb	Pb = 97,8—99,99; Cu ⩽ 0,01 Ni = 0,014; Fe ⩽ 0,022; Sn ⩽ 1,4	C0; C1,; C2; C3 (GOST 3778-47)
10	Plumb cu antimoniu	Pb = 90,6—96; Sb = 3,9—9,3	
11	Silumin	Al ⩽ 87; Si = 12,35; Cu ⩽ 0,01 Fe = 0,4	AL 2 (GOST 2685-44)
12	Ferosiliciu	Si = 14—16; C = 0,5—0,7	C 15; C 17 (GOST 2233-43)
13	Anticlor	Si = 14,1—16,75; Mo = 2,6—3,94 C = 0,51—0,77	MF 15
14	Nichel-siliciu	Ni ⩾ 85; Si = 11; Cu ⩽ 4	Gostelloi D
15	Nichel-molibden I	Ni ⩾ 54; Mo = 23; Fe ⩽ 23	Gostelloi A
16	Nichel-molibden II	Ni = 60; Mo = 33; Fe ⩽ 7	Gostelloi B

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 13 (continuare)

Nr.	Metalul sau aliajul	Compoziţia chimică %	Denumirea (sovietică)
17	Nichel-crom	Ni $\geqslant$ 75 ; Cr $\leqslant$ 18 ; Fe $\leqslant$ 7	Gostelloi C
18	Oţel carbon	C = 0,08—0,21 ; Si $\leqslant$ 0,1 Mn = 0,17—0,56 ; S = 0,011—0,042 P = 0,018—0,024	M St 2 ; M St 3 ; M St 4 (GOST 380-41)
19	Fier (tehnic)	C = 0,02 ; S = 0,029 ; P = 0,007	A ; E (TU MMP 285) Armco
20	Oţel cu nichel	C = 0,3 ; Ni = 41 ; Si < 0,4 Mn < 0,8 ; S = 0,02 ; P $\leqslant$ 0,03	
21	Oţel cu crom	C = 0,12—0,18 ; Cr = 13—18 Si = 0,13—0,55 ; Mo = 0,26—0,6 S = 0,01—0,3 ; P = 0,012—0,03 Ni = 0,17—0,5 ; Cu = 0,04	J1 ; J2 ; J17 (TU MMP 471—48)
22	Oţel cu crom şi cupru	Cr = 18 ; Mn = 9 ; Cu $\leqslant$ 2,6 Ni $\leqslant$ 4	
23	Oţel cu crom şi molibden	C = 0,23 ; Cr = 12—18 Mo = 2—2,3	
24	Oţel cu crom şi nichel	C = 0,07—0,14 ; Cr = 17—19 Ni = 8—9,5 ; Si = 0,8 Mn = 0,3—0,7 ; S $\cong$ 0,02 ; P $\cong$ 0,03	Ia 0 ; Ia 1 (TU MMP 471—48)
25	Oţel cu crom, nichel şi molibden	C = 0,05—0,09 ; Cr = 17,1—18,2 Ni = 9,2—9,8 ; Mo = 1,5—3,35	EI 183 (TU MMP 471—48)
26	Oţel cu crom, nichel şi titan	C = 0,12—0,14 ; Cr = 17—19 Ni = 8—9,5 ; Mn = 0,3 S = 0,007 ; P = 0,017 ; Ti = 0,3—0,8	Ia 1 T (TU MMP 471—48)
27	Zinc	Zn = 98,5	TZ (GOST 3640-47)
28	Fontă austenitică	C = 1,24—3,0 ; Si = 1,2—7,2 Mn = 0,7—1,5 ; Cr = 1,83—6,0 Cu = 0,2—9,0 ; Ni = 12—20 ; Al = 0,33	Nireşist
29	Fontă cu conţinut mare de crom	C = 1,03—2,5 ; Cr = 29—35 Si = 1,16	X28 ; X34 (GOST 2176-43)
30	Fontă cenuşie	C = 2,86—3,55 ; Si = 2,25—3,52 Mn = 0,54—1,5 ; S = 0,05—0,14 ; P = 0,06—1,0	S Ci 12—28 ; S Ci 15—32 S Ci 18—36 (GOST 1412-48)

Tabela 14

Rezistența metalelor și aliajelor la acidul azotic

Nr. materialului din tabela 13	Temp. °C	Concentrația acidului azotic în %																		
		0–1	1–3	3–8	8–13	13–18	18–23	23–28	28–33	33–38	38–43	43–48	48–53	53–63	63–68	68–73	73–78	78–83	83–88	88–93	93–100
1	20	II*	—	IV	IV*	—	—	II	—	—	—	IV	—	—	IV	—	—	—	II	—	—
	50	VII	—	—	VIII	—	—	IX	—	—	—	IX	—	—	IX	—	—	—	IV	—	—
	98	IX	—	—	IX	—	—	IX	—	—	—	IX	—	—	IX	—	—	—	IX	—	—
2	20	—	—	—	—	—	—	—	VI	—	—	—	IX	—	IX	—	—	—	—	—	—
	fierb.	—	—	—	—	—	—	—	IX	—	—	—	IX	—	IX	—	—	—	—	—	—
	15–20	II*	—	IV	—	—	—	—	IX	—	—	—	IX	—	IX	—	—	—	—	—	—
3	fierb.	—	—	—	—	—	—	—	IX	—	—	—	IX	—	IX	—	—	—	—	—	—
6	20–22	II*	—	VIII	IX	IX	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
7	20	I	—	—	II	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	IX
	fierb.	VIII	—	—	IX	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
8	20	I	VI	—	VI	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
9	20–22	VI*	—	IX*	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	IV	—	—	—
10	20–22	VI*	—	IX*	—	—	—	—	IX	—	—	—	IX	—	IX	—	—	—	—	—	—
	fierb.	—	—	—	—	—	—	—	IX	—	—	—	IX	—	IX	—	—	—	—	—	—
11	20	III	—	—	V	—	—	V	—	—	—	VI	—	—	VI	—	—	—	II	—	—
	50	VII	—	—	IX	—	—	IX	—	—	—	IX	—	—	IX	—	—	—	V	—	—
	98	IX	—	—	IX	—	—	IX	—	—	—	IX	—	—	IX	—	—	—	VIII	—	—
12	15–20	—	—	—	0	—	—	—	0	—	—	—	0	—	0	—	—	—	—	—	I
	85 fierb.	—	—	—	I	—	—	—	II	—	—	—	II	—	II	—	—	—	—	—	II

Tabela 14 (urmare)

Rezistența metalelor și aliajelor la acidul azotic

Nr. materialului din tabela 13	Temp. °C	Concentrația acidului azotic, în %																			
		0—1	1—3	3—8	8—18	13—18	18—23	23—28	28—33	33—38	38—43	43—48	48—53	53—63	63—68	68—73	73—78	78—83	83—88	88—93	93—100
17	20	—	—	—	II	—	—	—	—	—	—	—	II	—	—	IV	—	—	—	—	—
	70	—	—	—	III	—	V	—	V	—	VII	—	VII	VII	—	VI	—	—	—	—	—
	fierb.	—	—	—	III	—	VII	—	—	—	—	—	—	—	—	IX	—	—	—	—	—
18	25	IX*	IX	VIII	IX	IX	—	IX	—	IX	IX	VIII	VIII	—	VI	—	V	V	—	III	—
	60	—	—	IX	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	IX	IX	—	IX	—
19	15	—	—	—	—	—	—	—	IX	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
21	15	—	V	V	II	—	—	I	0	I	—	0	0	—	0	—	—	—	—	—	—
	80	—	VI	VII	V	—	—	III	II	II	—	IV	III	—	VI	—	—	—	—	—	—
23	fierb.	—	—	—	I	—	—	—	—	—	—	—	I	—	—	—	—	—	—	—	II
24	20—22	0*	—	0*	—	—	—	—	0	0	—	—	0	—	0	—	—	—	—	—	I
	fierb.	—	—	—	—	—	—	—	I	—	—	—	II	—	IV	—	—	—	—	—	II
26	20	—	—	—	—	—	—	—	0	—	—	—	0	—	0	—	—	—	—	—	—
	fierb.	—	—	—	—	—	—	—	II	—	—	—	II	—	II	—	—	—	—	—	—
28	20	VII	—	IX	—	—	IX	—	—	—	IX	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
29	20	—	—	—	0	—	—	0	0	—	—	—	0	—	0	—	—	—	—	—	—
	fierb.	—	—	—	I	—	—	II	III	—	—	—	VII	—	VIII	—	—	—	—	—	—
30	15—20	IX	—	IX*	—	IX	IX	IX	IX	—	—	—	IX	—	II	—	—	—	—	IX	—
	>45	—	—	IX	—	IX	IX	IX	IX	—	—	—	IX	—	IX	IX	—	—	—	—	—

Tabela 15

Rezistența metalelor și aliajelor la acidul sulfuric

Nr. materialului din tabela 13	Temp. °C	Concentrația acidului sulfuric în %																				Oleum cu 5–40% SO_3
		–1	1–3	3–8	8–13	13–18	18–23	23–28	28–33	33–43	43–48	48–53	53–58	58–63	63–68	68–73	73–78	78–83	83–88	88–93	93–98	98–100	
1	10—20	I*	—	—	II	—	II	II	II	II	—	III	—	VII	—	VI	—	VI	—	V	—	—	II
	40—50	II*	—	—	VII	—	VI	VII	VI	XII	—	IX	—	IX	—	IX	IX	IX	—	VIII	III	—	—
	98	III*	—	—	IX	—	—	IX	—	—	—	—	—	IX	—	—	IX	—	—	—	V	—	—
2	20	II*	—	I*	0*	—	I	0*	—	0*	—	0	—	—	0	—	—	—	—	—	II	—	—
	40—50	II*	—	II	VII*	—	I	VII*	—	VI*	—	0	—	—	0	—	—	—	—	—	IV	—	—
	100	—	—	II	—	—	II	—	—	—	—	II	—	—	III	—	—	—	—	—	IX	—	—
3	20	—	—	II	II*	—	I	II*	—	III*	—	0	—	—	0	—	—	—	—	—	III	—	—
	40—50	—	—	II	III*	—	II	II*	—	V*	—	I	—	—	I	—	—	—	—	—	VI	—	—
	100	—	—	II	—	—	II	—	—	—	—	—	—	—	II	—	—	—	—	—	IX	—	—
4	20—25	I*	—	—	I*	—	—	I*	—	0*	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	36—40	I*	—	—	III*	—	—	VII*	—	IV*	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	60	—	—	—	IV*	—	—	VII*	—	IV*	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
6 [1])	20	II*	—	II*	0	—	—	0	—	0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	40—60	IV*	—	—	VII	—	—	VI	—	IV	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	96	V*	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
7	20	II*	—	—	I	—	—	—	—	I*	III*	IV*	—	—	—	—	—	—	—	—	VI	—	—
	fierb.	IV*	—	—	VII*	—	—	VIII*	—	—	—	IX	—	—	—	—	IX	—	—	—	VIII	—	—
8	20	I	—	—	IV	—	—	—	III	—		III	—	I	—	—	—	—	—	—	III	—	—
	100	—	—	—	VI	—	—	—	—	—	—	IX	—	—	—	—	—	—	—	—	VIII	—	—
9	20	I*	—	0*	—	—	—	II	—	II	—	—	II	—	II	—	II	II	II	II	—	VIII	—

[1]) Cu 99,9 % cupru

Tabela 15 (urmare)

Rezistența metalelor și aliajelor la acidul sulfuric

Nr. materialului din tabela 13	Temp. °C	Concentrația acidului sulfuric, în %																				Oleum cu 5–40% SO_3
		–1	1–3	3–8	8–13	13–18	18–23	23–28	28–33	33–43	43–48	48–53	53–58	58–63	63–68	68–73	73–78	78–83	83–88	88–89	93–98	98–100	
10	20	—	—	I	0*	—	0	I*	—	0*	—	0	—	—	0	—	—	—	—	—	VII	—	—
	40–50	—	—	I	II*	—	I	II*	—	II*	—	I	—	—	I	—	—	—	—	—	VII	—	—
	100	—	—	II	—	—	—	—	—	—	—	II	—	—	II	—	—	—	—	—	IX	—	—
11	20	I	—	—	IV	—	—	IV	—	—	—	—	—	VII	—	—	VIII	—	—	—	VII	—	—
	50	V	—	—	VIII	—	—	VIII	—	—	—	—	—	IX	—	—	IX	—	—	—	III	—	—
	98	VII	—	—	IX	—	—	IX	—	—	—	—	—	IX	—	—	IX	—	—	—	III	—	—
12	20	I	I	I	I	0	0	I	—	0	—	0	—	—	0	—	—	0	—	—	—	—	—
	50	I	I	I	I	I	I	II	—	I	—	I	—	—	I	—	—	I	—	—	—	—	—
	100	II	II	II	II	II	II	—	—	—	—	II	—	—	I	—	—	II	—	—	—	—	—
13	150	IV	—	—	—	—	—	III	—	—	—	—	—	—	—	—	—	I	—	—	—	—	—
14	20	—	—	—	I	—	—	I	—	—	—	—	—	0	—	—	—	II	I	—	I	—	—
	70	—	—	—	II	—	—	II	—	—	—	—	—	I	—	—	III	IV	IV	III	II	—	—
	fierb.	—	—	—	II	—	—	II	—	—	—	II	—	VI	—	—	VII	VIII	VIII	IX	IX	—	—
15	20	—	—	—	I	—	—	I	—	—	—	—	—	0	—	—	—	I	I	—	0	—	—
	70	—	—	—	III	—	—	II	—	—	—	—	—	II	—	—	II	III	II	II	II	—	—
	fierb.	—	—	—	III	—	—	IV	—	—	—	VIII	—	IX	—	—	IX	IX	IX	IX	IX	—	—
16	20	—	—	—	I	—	—	I	—	—	—	—	—	0	—	—	—	0	I	—	0	—	—
	70	—	—	—	III	—	—	II	—	—	—	—	—	I	—	—	I	I	I	0	I	—	—
	fierb.	—	—	—	I	—	—	I	—	—	—	I	—	III	—	—	IX	IX	IX	IX	IX	—	—
17	20	—	—	—	0	—	—	0	—	—	—	—	—	0	—	—	—	0	0	—	0	—	—
	70	—	—	—	I	—	—	II	—	—	—	—	—	II	—	—	II	III	I	I	I	—	—
	fierb.	—	—	—	IV	—	—	IV	—	—	—	VIII	—	IX	—	—	IX	IX	IX	IX	VIII	—	—

Tabela 15 (urmare)

Rezistența metalelor și aliajelor la acidul sulfuric

Nr. materialului din tabela 13	Temp. °C	Concentrația acidului sulfuric, în %																				Oleum cu 6—40% SO_3 liber
		—1	1—3	3—8	8—13	13—18	18—23	23—28	28—33	33—43	43—48	48—53	53—58	58—63	63—68	68—73	73—78	78—83	83—88	88—93	93—98	98—100	
18	20	VII*	VIII	VII	—	—	VII	—	—	IX*	IX*	IX	—	—	II	I	—	II	II	—	II	I	V
	50	IX*	—	IX	—	—	IX	—	—	—	—	IX	—	—	—	—	—	—	—	—	III	—	—
	100	IX*	—	IX	—	—	IX	—	—	—	—	—	—	—	VII	—	—	—	—	—	IX*	—	—
19	20	—	—	VI	VII	—	VII	—	IX	IX	—	IX	IX	—	V	—	III	—	—	I	—	—	—
21	20	VII	VIII	VII	—	IX	IX	—	—	—	—	IX	—	—	III	—	—	IV	—	—	I	—	—
	50	—	IX	IX	—	IX	IX	—	—	—	—	IX	—	—	IX	—	—	IX	—	—	IX	—	—
	100	IX	IX	IX	—	—	IX	—	—	—	—	—	—	—	IX	—	—	IX	—	—	—	—	—
24	20	I*	0	III*	II	VI	V	—	—	—	—	VII	—	—	VI	—	—	II	—	—	0	—	—
	50	I*	—	VI	V	—	VII	—	—	—	—	IX	—	—	IX	—	—	—	—	—	VII	—	—
	100	IV	VIII	VIII	VII	—	IX	—	—	—	—	IX	—	—	IX	—	—	—	—	—	IX	—	—
25	15	I*	0*	II	III	—	0	—	—	0*	I*	VII*	VIII	VIII	II	—	—	—	—	—	I*	—	—
	90	II*	—	V	V	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	IX*	—	—
26	20	—	I	0	—	VI	VI	VII*	—	—	—	IX	—	—	VI	—	—	III	—	—	I	—	—
	50	—	I	VI	—	IX	IX	—	—	—	—	IX	—	—	IX	—	—	IX	—	—	VI	—	—
	100	—	VIII	IX	—	IX	IX	—	—	—	—	IX	—	—	IX	—	—	IX	—	—	IX	—	—
28	20	II	II	II	II	—	—	II	—	II	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	IV	—
	60	—	—	—	VI	—	—	VI	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
29	20	—	—	VIII	—	IX	IX	—	—	—	—	IX	—	—	IV	—	—	I	—	—	0	—	—
	50	—	IX	IX	—	IX	IX	—	—	—	—	IX	—	—	IX	—	—	V	—	—	0	—	—
	100	—	IX	IX	—	IX	IX	—	—	—	—	IX	—	—	IX	—	—	IX	—	—	VIII	—	—
30	20	IX*	—	IX*	IX	—	—	—	—	IX*	IX*	VII*	—	—	II	I	—	II	—	II	II	I	II
	50	—	—	IX	—	—	IX	—	—	—	—	IX	—	—	VII	—	—	—	—	—	III	—	—
	100	—	—	IX	—	—	IX	—	—	—	—	IX	—	—	IX	—	—	—	—	—	IX	—	—

Tabela 16

Rezistenţa metalelor şi aliajelor la acidul clorhidric

Nr. materialului din tabela 13	Temp. °C	Concentraţia acidului clorhidric, în %								
		−1	1−3	3−8	8−13	13−18	18−23	23−28	28−33	33−37
1 [1])	20	II	—	II	VI	VIII	—	—	—	—
	50	IV	—	VII	VII	IX	—	—	—	—
	98	IX	—	IX	IX	IX	—	—	—	—
1 [2])	20	II	—	VIII	—	—	—	—	—	—
	50	VII	—	IX	—	—	—	—	—	—
	98	IX	—	IX	—	—	—	—	—	—
2	20	—	—	II	I	—	—	—	III	VI
	fierb.	—	—	—	VIII	—	—	—	—	—
3	20	—	—	IV	VI	—	—	—	III	VII
	fierb.	VII*	—	—	IX	—	—	—	—	—
5	20	—	—	IV	—	—	—	—	—	VIII
6	20	III*	—	—	I	—	II	—	III	VII
7	20	I*	—	II	II	—	—	—	—	VI
	100	VII*	—	—	VII	—	—	—	—	—
8	20	—	—	II	II	—	III	—	V	VI
	100	—	—	IX	IX	—	IX	—	IX	IX
9	20	VII*	II	IX*	VIII*	—	IX*	—	IX	—
	80—100	V*	IV	VI	III	—	—	—	—	—
10	20	I	—	I	II	—	—	—	IX	IX
	100–fierb.	I	—	II	IX	—	—	—	—	—
11	20	IV	—	IX	—	—	—	—	—	—
	50	IX	—	IX	—	—	—	—	—	—
	98	IX	—	IX	—	—	—	—	—	—
12	15—25	—	II	II	II	—	II	II	I	I
	85—fierb.	III	—	VII	VII	—	—	VIII	IX	VIII
13	30	—	—	—	I	II	II	II	II	II
	60	—	—	II	II	III	II	III	I	II
	80	I	—	III	III	V	IV	V	III	III
14	20	III	III	III	III	III	III	IV	—	VII
	70	V	V	VII	VIII	IX	IX	IX	—	VIII
	fierb	II	VI	IX	IX	IX	IX	IX	—	IX

[1]) Cu 99,99% Al. [2]) Cu 99,5 % Al.

Tabela 16 (urmare)

Nr. materialului din tabela 13	Temp. °C	Rezistența metalelor și aliajelor la acidul clorhidric — Concentrația acidului clorhidric, în %								
		-1	1–3	3–8	8–13	13–18	18–23	23–28	28–33	33–37
15	20	III	III	III	II	II	II	II	—	I
	70	VI	V	VII	VI	VII	VI	IV	—	III
	fierb.	VI	VII	VIII	VIII	IX	IX	VII	—	VII
16	20	I	II	II	II	II	I	I	—	I
	70	III	III	III	III	IV	III	II	—	II
	fierb.	II	II	II	II	II	III	II	—	II
17	20	0	—	II	III	III	II	II	—	II
	70	I	—	VII	VIII	VII	VIII	IX	—	IX
	fierb.	VI	—	IX	IX	IX	IX	IX	—	IX
18	20–25	VII*	—	VI	VII	IX	IX	IX	IX	IX
	96–100	IX*	—	—	IX	—	—	—	—	—
21	15–20	—	—	VII	IX	IX	IX	—	IX	IX
	80–fierb.	—	IX	IX	IX	IX	IX	—	IX	IX
24	20	I	—	II	IV	—	IX	—	IX	IX
	fierb.	IX	—	IX	IX	—	—	—	IX	IX
25	20	0	—	—	III	—	—	—	II	—
	50–96	II	—	—	—	VIII	—	—	—	—
25[1]	20	—	—	I	—	—	I	—	V	—
	70	—	—	III	—	—	IV	—	—	—
26	20	—	—	—	IV	—	—	—	IX	IX
28	20	II	II	II	II	—	III	III	—	III
29	20	0	II	—	IX	—	IX	—	IX	IX
30	20	—	—	IX	IX	IX	—	IX	IX	IX

1) Oțel cu 30% Ni, 18% Cr, 2,5% Mo.

Tabela 17

Rezistența metalelor și aliajelor la amestecul $H_2SO_4 + HNO_3 + H_2O$

Metalul sau aliajul	Temperatura °C	Comp. amestecului		Rezistența
		H_2SO_4	HNO_3	
Aluminiu	20	11,8	82,2	III
0,15 % Fe	20	12,4	61,5	V
0,15 % Si	20	22,9	71,4	V
0,5 % Cu	20	24—61	53—17	VI—VII
	20	64—90	33—5	VII
Plumb	20	5,6—98,9	94,4—1,1	IX
Silumin	20	10	90	I
13 % Si				
Ferosiliciu	50	60—98,3	20—1,3	0—I
14—16 % Si	20	98,3	1,3	0
	90	98,3	1,3	II
	120	98,3	1,3	II
Oțel carbon	20	10	50—80	III—0
0,16 % C	20	20	50—70	I—0
1,01 % Si	20	30	50—60	0
0,17 % Mn	20	40	20—50	I—04
0,03 % S	20	50	10—40	II—0
0,05 % P	20	60	10—30	II—0
	20	70	10—20	I
	20	80	10	I
Oțel carbon	20	5	80—90	I—0
0,5 —0,21 % C	20	10	10—40	IX
0,06 —0,07 % Si	20	10	50	IV
0,35 —0,56 % Mn	20	10	60—85	I
0,011—0,042 % S	20	25	10—30	IX
0,04 —0,018 % P	20	25	50	II
	20	25	70	V
	20	50	10	III
	20	50	20—40	II—I
	20	55—70	20—30	II—III
	20	75—95	25—5	I—II
	20—120	93,8	1,3	I—IV
	40—75	75—76	2,6—0,04	IV*—VIII*
Oțel cu crom	90	48	31	III
13—15 % Cr	50	60—88,7	20—4,7	II
	20	93,8	1,3	0

Tabela 17 (urmare)

Rezistența metalelor și aliajelor la amestecul $H_2SO_4 + HNO_3 + H_2O$

Metalul sau aliajul	Temperatura °C	Comp. amestecului		Rezistență
		H_2SO_4	HNO_3	
Oțel cu crom	50—60	50	50	II
17 % Cr	50—60	75*	25	II
Oțel cu crom	fierb.	1—10	99—90	III
și nichel	100	15—20	5—10	III
17—19 % Cr	60—90	20	15	I
7,3—9,5 % Ni	95—110	30	5	I—III
	60—110	50	50	I—VI
	20—110	58	40	I—VI
	60—95	70	10	I—III
	50	88,7	4,7	I
	20—120	93,8	1,3	I—VI
Oțel cu crom,	90	20—57	31—15	II—III
nichel și titan	50	60—88,7	20—4,7	II
17,84 % Cr	20—120	93,8	1,3	0—VI
9,21 % Ni	—	—	—	—
0,12 % C	—	—	—	—
0,3 % Ti	—	—	—	—
Fontă cenușie	20	45—65	30—10	II
3—3,5 % C	20	75	5	IV
1,5—3,4 % Si	20	70—95	30—5	II
0,4—1,45 % Mn	50	77—98	12,5—4,7	III—II
0,2—1,0 % S	20—50	93,8	1,3	I—III
0,03—0,14 % P	120	93,8	1,3	IX
Fontă cu crom	20—100	2,5	97,5	I—V
30—34 % Cr	20—100	20	15	I—VIII
	20—100	58	40	I—VIII
	50	60	20	I
	50	77—89	12,5—4,7	I
	20	93,8	1,3	0
	50	93,8	1,3	I
	90—120	93,8	1,3	IV—VII
Fontă cu crom	20—100	2,5	97,5	I—III
și molibden	20—100	20	15	I—VIII
28—32 % Cr	20—100	58	40	I—VI
2—2,4 % Mo	—	—	—	—

Tabela 18

Rezistența metalelor și aliajelor la amestecurile de acizi $HNO_3 + HCl + H_2O$ și $H_2SO_4 + HCl + H_2O$

Metalul sau aliajul	Temperatura °C	Conc. amestec., în %			
		HNO_3 64,7 / HCl 0,3	HNO_3 50,8 / HCl 1,2	H_2SO_4 94 / HCl 0,3	H_2SO_4 64,7 / HCl 0,3
Bronz aluminos (10,05 % Al)	20—fierb.	IX	—	—	—
	40	—	—	I	—
Bronz cu staniu (8,5 % Sn)	20—fierb.	IX	—	—	—
	40	—	—	I	—
Plumb cu antimoniu (9,34 % Sb)	20	IX	—	—	—
	40	—	—	III	—
Ferosiliciu (14—16 % Si)	40	—	—	II	—
	60	—	VII	—	—
	fierb.	III	—	—	—
Oțel cu crom (13—15 % Cr; 0,12 %C; 0,5 % Ni)	20	0	—	—	—
	fierb.	V	—	—	—
	40	—	—	V	—
Oțel cu crom (18,04 % Cr; 0,12 %C; 0,31 % Ti)	15	0	—	—	—
	fierb.	VII	—	—	—
Oțel cu crom și nichel (17—19 % Cr; 8—9,5 % Ni)	20	0	—	—	—
	40	V	—	V	—
	fierb.	III	—	—	—
Oțel cu crom și nichel (17,84 % Cr; 9,21 % Ni; 0,3 % Ti)	20	0	—	—	—
	40	V	—	—	—
	fierb.	III	—	—	—
Oțel carbon (0,15 % C)	20	IX	—	—	—
	40	—	—	VI	—
Oțel cu nichel (41—44 % Ni; 0,3 % C)	20	—	—	—	IX
	40	—	—	VI	—
	fierb.	—	—	—	IX
Fontă (3,45 %C; 2,6—3 % Si; 0,65 % Mn; 0.55 % P; 0,048 % S)	20	IX	—	—	—
	40	—	—	VI	—
	fierb.	IX	—	—	—
Fontă cu crom (32—35 % Cr)	20	0	—	—	—
	40	—	—	VII	—

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 19

Rezistența metalelor și aliajelor la SO_2, H_2S și Cl_2

Nr. materialului din tab. 13	Temperatura °C	SO_2				H_2S				Cl_2		
		sol.		gaz		gaz			sol.	gaz		
		dil.	sat.	umed	uscat	umed	uscat		dil.	umed	uscat	
1	20— 40	II	—	—	—	0	0	—	IX	IX	0	—
	75—100	V	—	—	—	0	0	—	IX	IX	0	—
2	20— 40	II	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	75—100	II	—	V	—	—	—	—	—	—	—	—
3	20	I	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	100	—	—	VI	—	—	—	—	—	—	—	—
5	20	I	—	—	—	III	0	—	—	IX	—	—
	100	—	—	—	—	I	0	—	—	—	—	—
6	20	—	—	—	—	—	—	I	—	IX	—	—
	75—100	II	—	—	—	IX	—	—	—	—	—	—
7	20	—	VI	—	—	—	—	—	—	—	I	—
8	20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	I-II	—
9	20	II	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	75—100	II	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
10	20—40	II	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	75	II	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
11	20	VI	—	—	—	—	—	—	IV	—	—	—
12	20— 40	IV	—	—	—	—	—	—	I	VI	—	—
	75—100	IV		IV	—	—	—	—	—	IX	—	—
18	20— 40	—	VII	—	—	VII	0	II	IX	—	0	0
	75—100	—	—	—	—	II	0	—	—	—	—	IX
	>140	—	—	—	—	—	II	—	II	—	—	—
21	20— 40	III	—	—	—	I	0	—	—	—	—	—
	75—100	VII	—	III	IV	I	0	—	—	—	—	—
	>140	—	—	—	—	—	—	—	II	—	—	—
21[1]	20— 40	I	—	—	—	—	—	—	—	IX	I	—
24	20— 40	0	—	—	—	I	0	—	III	VIII	I	—
	75—100	0	—	0	0	I	0	—	—	IX	—	—
	>140	—	—	0	0	—	0-I	—	—	—	—	—
25	>140	—	III	—	—	—	—	—	—	—	—	—
28	20— 40	—	III	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	75—130	—	—	—	—	II	—	—	—	—	—	—
29	20— 40	III	III	—	—	I	—				—	—
	75—140	—	—	VII	V	I	0	—	—	—	—	—

[1] Oțel cu crom și mangan.

Tabela 20

Rezistenţa metalelor şi aliajelor la acidul acetic

Nr. materialului din tab. 13	Temp. °C	Concentraţia acidului acetic, în %																			Anhidridă
		— 1	1 — 3	3 — 8	8 — 13	13 — 18	18 — 23	23 — 28	28 — 33	33 — 38	38 — 43	48 — 53	53 — 58	58 — 63	63 — 73	73 — 78	83 — 88	88 — 93	93 — 98	98 — 100	
1[1])	20	I	I	I	0	—	0	—	0	—	0	0	—	0	0	0	0	0	0	0[2])	0
	40	—	II*	II*	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	II[2])	II[3]
	50	II	II	II	II	—	II	—	II	—	II	II	—	I	I	I	I	I	I	O[2])	II
	fierb.	IX	VIII	VIII	VIII	—	VIII	—	VIII	—	VIII	VII	—	VII	VII	VII	VII	VI	VII	II[2])	—
2	20	—	—	—	I	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	II	—	—	—	—	—
	fierb.	—	—	—	II	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	II	—	—	—	—	—
3	20	—	—	—	I	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	II	—	—	—	—	—
	fierb.	—	—	—	II	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	II	—	—	—	—	—
6	25	I	I*	I	—	—	I	—	—	—	—	—	—	II	—	—	—	—	—	II	—
	40	—	II*	II*	II*	—	—	—	II*	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	III*	III·
	fierb.	—	—	—	—	—	V	—	—	—	—	—	—	II	—	—	—	—	—	VIII	—
7	20—40	—	II*	II*	II*	—	—	—	I	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	I*	I·
	fierb.	—	—	—	III	—	—	II	—	—	—	—	II	—	—	—	—	II	—	—	—
8	20	I	—	—	—	—	—	—	—	—	—	III	—	—	—	—	—	—	—	III	—
	100	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	VI	—	—	—	—	—	—	—	VIII	—
9	20	I	I	III	II	—	III	—	—	—	III	—	—	III	—	—	—	—	VI	—	—
	50	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	VII	—	—
10	20	—	—	—	II	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	III	—	—	—	—	—
	fierb.	—	—	—	II	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	IV	—	—	—	—	—
12	20	—	—	—	I	—	VI	—	—	—	—	—	—	II	—	I	—	—	—	0	—
	fierb.	—	—	—	II	—	VI	—	0	—	—	—	—	II	—	I	—	—	—	0	—

[1]) Aluminiu cu 99,3% Al. [2]) Până la IX, în acidul de 100%.

Tabela 20 (urmare)

Rezistența metalelor și aliajelor la acidul acetic

Nr. materialului din tab. 13	Temp. °C	Concentrația acidului acetic, în %																				
		1 —	1 — 3	3 — 8	8 — 13	13 — 18	18 — 23	23 — 28	28 — 33	33 — 38	38 — 43	43 — 53	53 — 58	58 — 63	63 — 73	73 — 83	83 — 88	88 — 93	93 — 98	98 — 100	Anhidridă
17	20	—	—	—	0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0	—
	fierb.	—	—	—	0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0	—
18	20	—	—	III	II	IV	—	—	IV	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	38	—	—	III	IV	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	fierb.	—	—	—	IX	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
21	20	—	—	—	III	—	—	—	II*	—	—	—	—	—	—	IX	—	—	—	—	III*
	fierb.	—	—	—	II	—	—	—	—	—	—	IX	—	—	—	II	—	—	—	—	I-II*
21[1]	50	—	—	0	0	VI	—	—	—	I	—	—	—	—	—	VII	—	—	—	—	IX
23	20	—	—	—	—	—	—	I	I	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	VIII
	fierb.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	I
24	20	0*	0*	0*	0*	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	I
	40—50	0*	0*	0*	0	I	—	—	0*	I	—	—	—	—	—	0	—	—	—	—	I
	fierb.	—	—	—	0	—	—	—	—	—	—	0	—	—	—	—	—	—	0*	—	0*
25	fierb.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0	—	—	—	—	III	—	—	—	—	I
26	20—40	0*	0*	0*	0*	—	—	—	0*	—	—	—	—	I	—	0	—	—	—	—	I
	fierb.	—	—	—	I	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	III	—	—	0*	—	II*
28	20	—	—	—	—	—	—	—	I	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
29	20	I	—	I	I	—	—	—	0*	—	—	—	—	I	—	0	—	—	I	—	I
	40	—	0*	0*	0*	—	—	—	0*	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0*	—	I*
	fierb.	—	—	I	III	—	—	—	—	—	—	—	—	III	—	II	—	—	III	—	—
30	20—25	—	—	—	IX	—	IX	—	—	—	—	—	—	IX	—	VII	—	—	III	—	—
	fierb.	—	—	—	IX	—	IX	—	—	—	—	—	—	IX	—	IX	—	—	VII	—	—

[1]) Oțel cu crom și mangan.

Tabela 21

Rezistența metalelor și aliajelor la acidul fosforic

Nr. materialului din tab. 13	Temp °C	Concentrația acidului fosforic, în %																		
		1 – 1	1 – 3	3 – 8	8 – 13	13 – 18	18 – 23	23 – 28	28 – 33	33 – 38	38 – 43	43 – 53	53 – 58	58 – 63	63 – 68	68 – 73	73 – 78	78 – 83	83 – 88	88 – 100
1[1])	20	II	—	II*	III	—	IV	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	98	II·	—	VIII	IX	—	IX*	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3	20	II	—	III	—	—	IV	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0	—	—
	95—110	V·	—	VII	—	—	VII*	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	II	—	—
5	20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	I	—	—	—	—	I	—	—	—	—
6	20	II·	—	V*	—	—	VI*	—	—	—	I-II	—	—	—	—	I	II	—	—	—
	95	VII*	—	VII*	—	—	VI*	VII*	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	II	—
8	20	IV*	—	IV*	—	—	III	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	100	II*	—	IV*	—	—	VII*	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
9	20	VI	—	VI	—	—	V	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	95	III	—	VI	—	—	VII	—	—	—	IX	—	—	—	—	—	IX	—	—	—
10	20	IV	—	V*	—	—	V*	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	III	—	—
	95—110	II*	—	VI*	—	—	VIII*	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	IX	—	—
11	20	II	—	—	VII	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	98.	III	—	—	IX	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
12	20	—	—	—	III	—	—	III	III	—	—	—	—	—	—	—	—	—	II	II
	88	—	—	—	VIII	—	—	VIII	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	VIII	—
13	40	—	—	—	—	VII	—	VII	VII	—	V	—	VI	IV	—	V	III	—	—	—
	60	—	—	—	—	VI	—	VII	XII	—	V	—	VII	VIII	—	VII	VII	—	—	—
	80	—	—	—	—	VIII	—	VIII	IX	—	IX	—	IX	IX	—	—	—	—	—	—
14	20	—	—	—	I	—	—	—	I	—	—	0	—	—	—	—	—	—	0	—
	fierb	—	—	—	I	—	—	—	II	—	—	IV	—	—	—	—	—	—	VII	—

[1]) Aluminiu cu 99,5% Al.

(Urmare tabela 21)

Rezistența metalelor și aliajelor ale acidul fosforic

Nr. materialului din tab. 18	Temp °C	Concentrația acidului fosforic, în %																		
		— 1	1— 8	3— 8	8— 13	13— 18	18— 23	23— 28	28 —33	33— 38	38— 43	48— 53	53 —58	58— 63	63— 68	68— 73	73— 78	78— 83	83— 88	98—100
15	20, fierb	III* II	— —	III* III	I III	— —	III* IV	— —	I III	— —	— —	I III	— —	— —	— —	— —	— —	— —	0 IX	— —
16	20 fierb	— —	— —	— —	I I	— —	— —	— —	I I	— —	— —	I I	— —	— —	— —	— —	— —	— —	0 I	— —
17	20 fierb	— —	— —	— —	0 I	— —	— —	— —	0 II	— —	— —	0 I	— —	— —	— —	— —	— —	— —	0 IX	— —
18	18—60	IX*	—	IX*	—	—	IX*	IX	—	—	—	—	—	—	IX	—	—	IX	—	—
21	15 50—60 75 100—110	— — — —	— — — —	— — — —	— — — —	— — — —	II II III —	— — — —	— — — —	— — — —	I II III —	— — — —	— — — —	— — II III	— — — —	— — — —	— — — —	— II — IX	— — — —	— — — —
21[1]	18—fierb	—	—	—	—	—	—	IX	—	—	IX	—	—	III	I	—	—	—	—	—
24	20—40 80 110	— 0* —	— — —	0· I· —	— — —	0* I —	— I —	— — —	0 — —	— — —	0· I· —	— — —	I* IX* —	I* IX· —	— 0 —	0* IX —	0* IX —	0* — IX	— — —	— — —
25	fierb	0*	—	I	0	—	I	—	—	—	—	0	—	—	—	—	IX	—	IX	—
26	40—60 80	— —	— —	— —	— —	0* I*	0* I*	0* I*	0* I*	0* I*	— —	— —	I* VII*	I* —	I* IX*	I* —	I* —	— —	— —	— —
28	20	—	I	—	—	II	—	—	—	—	—	II	—	—	—	—	—	—	—	—
29	40 60 80 fierb	— — — —	— — — —	— — — —	— — 0 I	0* I* — —	0* I* — —	0* I* — —	0* I* — —	0* I* — —	— — — —	— — — —	0* I* I* I*	I* I* — —	— — VII —	0* I* — —	0* III* I —	— — — III	— — — —	— — — —
30	20—60	IX*	—	IX*	IX	—	IX*	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	IX	—	—

[1]) Oțel cu crom și mangan.

Tabela 22

Rezistenţa metalelor şi aliajelor la acidul formic

Nr. materialelor din tabela 13	Temp. °C	Concentraţia acidului formic, în %										
		– 1	8–13	18–23	28–33	38–43	48–53	58–63	68–73	78–83	88–88	98–100
1[1])	20	I	I	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	50	II	III	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	98	IX	IX	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1[2])	20	II	II	II	II	II	II	II	II	II	—	—
	85	VIII	IX	IX	IX	IX	IX	IX	IX	IX	—	—
6	20	I	II	II	II	II	I	II	II	I	—	—
	85	III	V	V	IV	V	VI	IV	IV	VI	—	—
8	20	—	I	III	—	—	—	—	—	—	—	—
	100	—	—	VI	—	—	—	—	—	—	—	—
9	20	III	III	III	III	III	III	III	III	III	—	—
11	20	I	II	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	50	II	II	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	98	IX	IX	—	—	—	—	—	—	—	—	—
12	20–70	—	I	—	—	—	I	—	—	—	—	I
	100	—	VI	—	—	—	III	—	—	—	—	I
14	70	—	II	II	—	III	—	III	—	—	II	—
15	70	—	III	III	—	III	—	III	—	—	III	—
17	70	—	I	I	—	I	—	I	—	—	I	—
18	20	VII	VIII	VIII	IX	VIII	VIII	IX	VIII	VII	—	—
21	20	0	1	0	0	I	I	II	0	I	—	—
23	fierb	—	VIII	—	—	—	IX	—	—	—	—	—
24	20	I	0	I	VII	0	I	0	0	I	—	I
	85	II	V	VII	VII	VII	VIII	VIII	VII	I	—	—
	fierb	—	—	—	—	—	IX	—	—	VI	—	III
25	20	—	—	—	—	—	I	—	—	I	—	I
	fierb	—	—	—	—	—	III	—	—	III	—	IV
29	20	—	0	I	I	I	0	I	II	IV	—	I
	fierb	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	III
30	20	XI	VIII	IX	IX	IX	IX	IX	IX	IX	—	—

[1]) Aluminiu cu 99,5 % Al [2]) Aluminiu cu 96,5 % Al

Tabela 23

Rezistența metalelor și aliajelor la soluții de azotați

Nr. materialului din tabela 13	Temp. °C	$NaNO_3$	KNO_3		NH_4NO_3		$Ca(NO_3)_2$	$Al(NO_3)_3$	$Fe(NO_3)_3$	Ag_2NO_3
		dil.	dil.	sat.	dil.	sat.	dil.	dil.	dil.	dil.
1[1])	20	I	I	—	0	—	0	II	—	—
	80—fierb.	0	I	—	0	—	—	VII	—	—
2	20	—	—	—	—	0	—	—	—	—
	80—fierb.	—	—	—	—	VII	—	—	—	—
3	20	—	—	—	—	II	—	—	—	—
	80—fierb.	—	—	—	—	IX	—	—	—	—
7	20	I	I	—	—	—	—	—	—	—
8	20	—	I	—	I	—	—	—	—	—
	80—fierb.	—	I	—	VI	—	—	—	—	—
9	20	—	I	—	—	—	—	—	—	—
10	20	—	—	—	—	III	—	—	—	—
11	20	I	I	—	—	—	0	II	—	—
	80—fierb.	I	I	—	—	—	—	VII	—	—
12	80—fierb.	—	—	—	—	III	—	—	—	—
18	20	—	—	—	III	—	—	—	IX	—
	80—fierb.	—	—	VII	—	—	—	—	—	I
21	20	—	I	—	—	0	—	—	I	—
	80—fierb.	I	VIII	—	—	V	—	—	—	—
24	20	—	I	—	—	0	—	0	I	I
	80—fierb.	I	I	—	—	0	—	—	—	—
28	20	—	—	—	I	—	—	—	—	—
29	20	—	—	—	0	—	—	—	—	—
	80—fierb.	—	I	—	0	—	—	—	—	—
30	20	—	—	—	II	—	—	—	—	—

[1]) Aluminiu cu 99,5 % Al.

Tabela 24

Rezistența metalelor și aliajelor la soluții de sulfați

Nr. materialului din tabela 13	Temp. °C	Na_2SO_4		$NaHSO_4$		K_2SO_4		$(NH_4)_2SO_4$		$MgSO_4$		$ZnSO_4$		$Al_2(SO_4)_3$		$Fe_2(SO_4)_3$		$CuSO_4$		$KAl(SO_4)_2$
		dil.	sat.	dil.	sat.	dil.	sat.	dil.	sat.	dil.	sat.	dil.	sat.	dil.	sat.	dil.	sat.	dil.	sat.	dil.
1	20	0	—	II	—	0	—	0	II	0	—	0	—	I	—	II	II	II	—	—
	85—fierb	0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	VIII	—	VII	IX	—	—	—
2	20	0	—	—	—	—	—	—	—	0	—	—	—	0	—	—	—	—	—	—
	85—fierb	—	I	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3	20	0	—	—	—	—	—	—	—	0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	85—fierb	—	I	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
5	20	0	—	—	—	—	—	—	—	0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
6	20	II	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	I	—	—	—	—	—	—
8	20	—	—	—	—	—	—	I	I	—	—	I	—	I	—	—	—	—	—	—
	85—fierb	—	—	—	—	—	VII	—	III	III	—	—	III	—	I	II	—	—	—	—
9	20	0	—	—	—	—	—	0	—	0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
10	85—fierb	—	I	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
11	20	I	—	II	—	—	—	—	—	0	—	—	—	II	—	—	—	—	—	—
	85—fierb	I	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	IX	—	—	—	—	—	—

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 24 (urmare)

Rezistența metalelor și aliajelor la soluții de sulfați

Nr. materialului din tabela 13	Temp. °C	Na_2SO_4		$NaHSO_4$		K_2SO_4		$(NH_4)_2SO_4$		$MgSO_4$		$ZnSO_4$		$Al_2(SO_4)_3$		$Fe_2(SO_4)_3$		$CuSO_4$		$KAl(SO_4)_2$
		dil.	sat.	dil.	sat.	dil.	sat.	dil.	sat.	dil.	sat.	dil.	sat.	dil.	sat.	dil.	sat.	dil.	sat.	dil.
12	20	0	—	—	—	—	—	—	—	0	—	I	—	I	I	—	—	—	—	—
	85—fierb.	—	—	—	—	—	—	—	VII	—	—	I	—	VI	—	—	—	—	III	—
18	20	II	—	II	—	—	—	—	—	I	—	—	—	III	III	IX	—	—	—	—
	85—fierb.	—	0	—	—	—	—	—	VII	—	—	—	—	—	—	IX	—	—	—	—
21	20	—	—	I	—	—	—	—	III	VII	—	I	—	I	0	I	—	—	—	0
	85—fierb.	—	0	I	—	—	—	—	III	—	—	VIII	—	IX	—	III	—	—	III	III
24	20	I	—	I	—	—	—	—	I	I	—	I	I	0	0	I	—	—	—	0
	85—fierb.	—	I	I	—	—	—	—	0	—	—	I	I	III	VI	I	—	—	—	II
27	20	I	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
28	20	I	—	—	—	—	—	I	—	—	—	—	—	I	—	—	—	—	—	—
29	20	—	—	I	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0	0	I	—	—	—	—
	85—fierb.	I	—	I	—	—	—	—	0	—	—	I	I	VIII	VIII	I	—	—	I	—
30	20	I	—	—	—	—	—	—	—	—	I	—	—	VII	—	—	—	—	—	—
	85—fierb.	—	0	—	—	—	—	—	IX	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 25

Rezistența metalelor și aliajelor la soluții de cloruri

Nr. materialului din tabela 18	Temp. °C	$NaCl$		KCl		NH_4Cl		$MgCl_2$		$CaCl_2$		$ZnCl_2$		$HgCl_2$		$FeCl_3$	
		dil.	sat.	dil.	sat.	dil.	sat.	dil.	sat.	dil.	sat.	dil.	sat.	dil.	sat.	dil.	sat.
1[1])	20	I	I	I	—	I	—	I	—	I	—	I	—	—	—	VIII	—
	85—fierb.	I	II	—	—	—	—	II	—	I	—	V	—	—	—	—	—
2	20	I	—	—	—	I	—	0	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	85—fierb.	—	—	—	—	—	II	—	II	—	—	—	—	—	—	—	—
3	20	I	—	—	—	II	—	0	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	85—fierb.	II	I	—	—	—	II	—	IV	—	—	—	—	—	—	—	—
5	20	0	—	—	—	I	—	I	—	0	—	—	—	—	—	—	—
6	20	II	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
7	20	—	—	—	—	II	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	85—fierb.	II	I	—	—	—	—	—	—	—	—/	—	—	—	—	—	—
8	20	I	—	—	—	—	III	II	—	0	—	I	—	I	—	IX	—
	85—fierb.	I	—	—	I	—	III	—	—	—	—	III	—	III	—	—	—
9	20	II	—	I	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	85—fierb.	—	—	—	—	0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
10	20	0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	85—fierb.	—	—	—	—	—	II	—	IV	—	—	—	—	—	—	—	—

[1]) Aluminiu cu 99,5% Al.

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 25 (urmare)

Rezistența metalelor și aliajelor la soluții de cloruri

Nr. materialului din tabela 18	Temp. °C	NaCl		KCl		NH_4Cl		$MgCl_2$		$CaCl_2$		$ZnCl_2$		$HgCl_2$		$FeCl_3$	
		dil.	sat.	dil.	sat.	dil.	sat.	dil.	sat.	dil.	sat.	dil.	sat.	dil.	sat.	dil.	sat.
11	20	I	I	—	—	I	—	I	—	II	—	V	—	—	—	IX	
	85—fierb	II	I	—	—	—	—	II	—	II	—	VIII	—	—	—	—	—
12	20	0	—	—	—	0	—	0	—	—	—	—	I	I	—	0	0
	85—fierb	—	III	—	III	I	I	—	I	I	—	—	I	I	—	V	VII
18	20	I	—	I	I	II	—	I	—	II	—	—	—	—	—	IX	—
	85—fierb	II	—	—	—	—	V	—	III	—	—	—	—	—	—	—	—
21	20	I	III	—	III	—	III	VIII	—	VII	—	III	I	VIII	—	VI	—
	85—fierb	—	IX	—	IX	III	VIII	—	II	—	—	IX	VII	IX	—	—	—
24	20	0	—	—	I	—	—	I	—	—	III	I	I	III	—	II	—
	85—fierb	0	I	—	III	III	I	—	II	—	III	VIII	—	VIII	—	—	—
27	20	—	—	0	—	II	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
28	20	II	—	—	—	I	—	I	—	II	—	—	—	—	—	—	—
29	20	I	—	—	—	I	—	—	—	—	I	III	—	—	—	—	—
	85—fierb	III	—	—	—	I	II	I	I	—	I	IX	I	—	—	—	—
30	20	I	—	—	—	II	—	I	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	85—fierb	II	—	—	—	—	VIII	—	II	—	—	—	—	—	—	—	—

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 26

Rezistenţa metalelor şi aliajelor la soluţii de carbonaţi şi de sulfaţi

Nr. materialului din tabela 13	Temp. °C	Na_2CO_3	$NaHCO_3$		K_2CO_3		$(NH_4)_2CO_3$		$MgCO_3$	Na_2SO_3		$NaHSO_3$		$(HN_4)_2SO_4$
		dil.	dil.	sat.	dil.	sat.	dil.	sat.	sat.	dil.	sat.	dil.	sat.	sat.
1[1])	20	III	0	—	0	—	0	—	—	—	—	—	—	—
	80—fierb.	IX	0	—	—	—	0	—	—	—	—	—	—	—
2	80—fierb.	I	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3	80—fierb.	I	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
7	20	I	—	—	I	—	I	—	—	I	—	—	—	—
8	20	—	—	—	I	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	80—fierb.	V	—	—	—	—	III	—	—	—	—	—	—	—
10	80—fierb	I	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
11	20	IV	0	—	—	—	0	—	—	—	—	—	—	—
	80—fierb.	IX	I	—	—	—	0	—	—	—	—	—	—	—
12	20	—	—	—	—	—	0	—	—	—	—	—	—	I
	80—fierb.	I	—	—	—	—	—	—	—	—	III	—	—	III
18	20	I	0	—	—	—	0	—	—	—	—	VIII	—	—
	80—fierb.	I	0	0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
21	20	—	—	—	I	—	III	—	I	—	—	—	—	I
	80—fierb.	0	—	—	III	—	—	—	—	—	VII	—	I	III
24	20	—	—	—	I	—	—	—	—	—	—	—	—	I
	80—fierb.	0	—	—	I	—	—	III	I	—	I	—	I	I
29	20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	I
	80—fierb.	I	—	—	I	I	—	—	—	—	I	—	—	I
30	80—fierb.	I	—	III	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

[1]) Aluminiu cu 99,5 % Al.

Tabela 27

Rezistența metalelor și aliajelor la soluțiile de fosfați și acetați

Nr. materialului din tabela 13	Temp. °C	Na_2HPO_4		Na_3PO_4	$(NH_4)_3PO_4$		CH_3COONa		$(CH_3COO)_3Al$		$(CH_3COO)_2Pb$		$(CH_3COO)_2Cu$
		dil.	sat.	dil-	dil.	sat.	dil.	sat.	dil.	sat.	dil.	sat.	dil.
1[1])	20	I	—	V	II	—	0	—	IX	—	I	—	—
	80—fierb.	—	—	IX	IX	—	—	—	—	—	—	—	—
2	80—fierb.	—	—	—	—	—	—	I	—	—	—	—	—
3	80—fierb.	—	—	—	—	—	—	0	—	—	—	—	—
5	20	0	—	—	—	—	—	—	IX	—	—	—	—
6	20	—	—	—	—	—	—	—	IX	—	—	—	—
7	20	I	—	—	I	—	—	—	II	—	—	—	—
8	80—fierb.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	I	—	—
10	80—fierb.	—	—	—	—	—	—	0	—	—	—	—	—
11	20	—	—	VII	—	—	—	—	—	—	I	—	—
	80—fierb.	—	—	IX	—	—	—	—	—	—	—	—	—
12	20	—	—	—	IX	—	—	—	—	0	—	—	I
18	20	—	—	—	0	IX	—	—	IX	—	—	—	—
	80—fierb.	—	—	—	—	—	—	0	—	—	—	—	—
21	20	—	—	—	0	—	—	—	—	—	—	—	I
	80—fierb.	I	—	—	—	—	—	0	—	—	—	I	I
24	20	—	—	—	—	—	—	—	IX	—	—	—	I
	80—fierb.	I	—	—	—	—	—	0	—	—	—	I	I
27	20	IX	—	—	IX	—	—	—	—	—	—	—	—
29	80—fierb.	—	—	—	—	—	—	0	—	—	I	—	—
30	80—fierb.	—	—	—	—	—	—	I	—	—	—	—	—

[1]) Aluminiu cu 99,5 % Al.

Tabela 28

Rezistenţa metalelor şi aliajelor la alcali

Nr. materialului din tabela 13	Temp. °C	NaOH				KOH				$Ca(OH)_2$	$Ba(OH)_2$		NH_4OH			Na_2S	
		dil.	med	sat.	top.	dil.	med.	sat.	top.	dil.	dil.	sat.	dil.	conc	med	sat.	
1[1])	20	—	IX	—	—	IX	—	—	—	IX**	I	—	VIII	VII	—	IX	
3	20	0	I	—	—	—	—	—	—	—	—	—	V	—	—	—	
7	20	—	I	—	—	—	I	—	—	0	—	—	0	—	I	—	
8	20	—	I	—	—	—	—	—	—	—	0	—	I	—	—	III	
	300—500	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
9	20	I	—	—	—	—	—	—	—	II	—	—	I	—	—	II	
	100—fierb.	—	—	—	—	VI	—	—	—	—	—	—	—	—	0	—	
11	20	IX	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	IX	V	—	IX	
12	20	—	—	—	—	I	I	—	—	—	—	—	—	I	—	—	
	100—fierb.	IV	IV	—	—	III	VIII	IX	IX	—	—	—	III	—	—	VIII	
17	fierb.	—	I	—	—	—	III	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	300—500	—	—	—	I	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
18	20	0	II	—	—	—	0	—	—	I	0	—	—	I	—	—	
	100—fierb.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
20	100—fierb.	—	I	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
21	20	—	—	—	—	I	III	—	—	I	—	—	—	—	—	—	
	100—fierb.	I	II	—	—	I	III	—	—	—	—	I	I	I	I	0*	
24	20	—	—	—	—	I	I	—	—	I	—	—	—	—	—	—	
	100—fierb.	0	0	—	—	I	III	—	—	—	—	I	I	I	I	0*	
28	20	—	I	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0	—	—	—	
	100—fierb.	—	—	III	—	—	VII	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
29	20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	II	—	—	
	100—fierb.	0	II	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0*	
30	20	I	0	—	—	—	0	—	—	—	—	—	0	—	—	VI*	
	100—fierb.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	

[1]) Aluminiu cu 99,5 % Al.
**) Determinarea s'a făcut în lapte de var.

XXXV. CUPTOARE INDUSTRIALE

GENERALITĂȚI

Cuptoarele sunt instalații sau agregate — compuse din una sau din mai multe camere — în care se încălzesc materiale, dela o sursă calorică, în scopul obținerii unor transformări fizice, chimice sau fizico-chimice.

Clasificarea cuptoarelor industriale

După *modul obținerii energiei calorice*, cuptoarele se clasifică în: cuptoare cu combustie și cuptoare electrice.

După *modul de funcționare*, din punct de vedere termic, cuptoarele se clasifică în: cuptoare periodice, semiperiodice și continue.

După *construcție*, cuptoarele se clasifică în: cuptoare tip cameră, cuptoare inelare, cuptoare cu camere succesive, cuptoare tunel, cuptoare cu vatră, cuptoare cu flacără, cuptoare cu cuvă, cuptoare cu mufă, cuptoare cu creuzet, cuptoare rotative, retorte, cuptoare speciale.

Schema generală a construcției unui cuptor

Un cuptor industrial este constituit, în general, din elementele reprezentate în fig. 1.

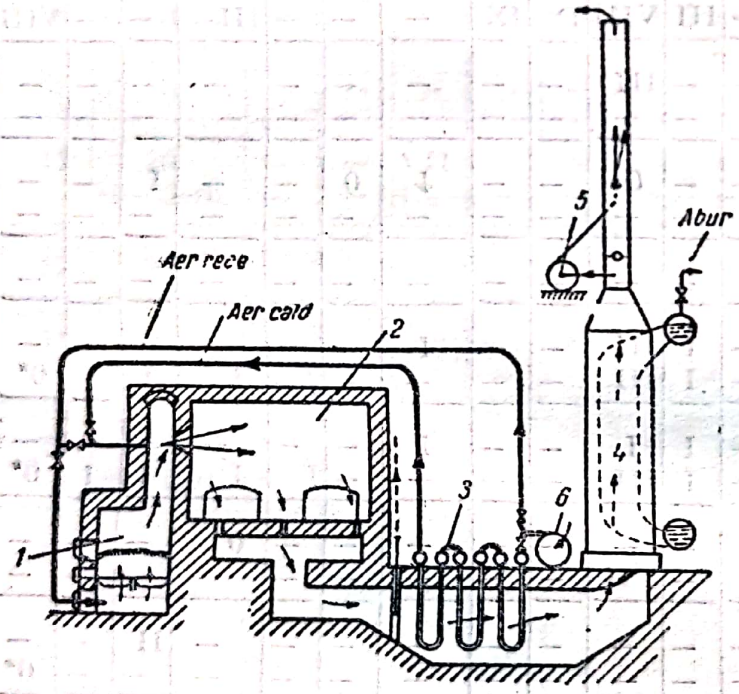


Fig. 1. Schema de funcționare a unui cuptor industrial:

1 — focar; *2* — spațiu de lucru; *3* — recuperator; *4* — cazan de abur recuperator; *5* — instalație de tiraj; *6* — ventilator.

1. Spațiul de lucru sau de elaborare al cuptorului este partea în care are loc procesul tehnologic.

Materialul supus încălzirii este așezat, fie pe vatra cuptorului, fie pe suporți speciali. Construcția spațiului de lucru trebue să asigure o încălzire rațională a materialului. Deaceea, el are forme diferite: tunel, cuvă, vatră. Pereții interiori ai spațiului de lucru sunt executați din materiale refractare. Pentru rezistența construcției și pentru menținerea unei temperaturi înalte în interior, zidăria refractară se îmbracă cu un strat de cărămizi de construcție sau de cărămizi izolatoare.

Suprafața interioară a zidăriei refractare și, în special, bolta, servește ca suprafață de încălzire prin radiație, și are, la unele cuptoare, un rol important în transmiterea căldurii.

2. Instalația de producere a energiei calorice, prin transformarea energiei chimice sau electrice.

Instalația de ardere poate fi montată direct la spațiul de lucru sau separat, în cazul folosirii combustibilului solid în bucăți sau când temperaturile tehnologice sunt joase.

3. Instalațiile auxiliare ale cuptorului sunt:

a) Instalația de recuperare a căldurii, care servește la utilizarea căldurii gazelor care au ieșit din spațiul de lucru, fie pentru preîncălzirea aerului de combustie, fie a combustibilului — dacă este gazos — fie în alte scopuri.

Pe lângă economia de combustibil, instalația de recuperare este necesară și pentru faptul că, la combustibilii cu putere calorică mică, nu este posibilă obținerea unei temperaturi tehnologice înalte, decât cu condiția preîncălzirii aerului pentru combustie, a combustibilului gazos sau a ambelor.

In cazul când gazele care părăsesc spațiul de lucru conțin mai multă căldură decât este necesară pentru preîncălzirea aerului de combustie și a gazului combustibil, se instalează cazane de abur sau de apă caldă, încălzite cu aceste gaze.

b) Instalația de tiraj, care servește la evacuarea în atmosferă a gazelor de ardere și a produselor gazoase degajate din materialul încălzit. Instalația se compune din canale de fum, șubere, coș; la cuptoarele care funcționează cu tiraj forțat se adaugă exhaustorul.

c) Instalația de suflare a aerului de combustie, care este constituită din ventilatoare sau suflante.

d) Utilajul pentru mecanizarea încărcării combustibilului și a materialului de încălzit, pentru evacuarea cenușii, pentru acționarea părții mobile a cuptoarelor, etc.

e) Instalația pentru controlul termic și reglarea automată a proceselor termotehnice.

Domenii de utilizare

In metalurgie, cuptoarele servesc la extracția metalelor prin topirea minereurilor, la topirea și rafinarea metalelor, la încălzirea metalelor care urmează să fie laminate sau forjate, la prelucrarea termică a metalelor.

In industria cărămizilor de construcție și a cărămizilor refractare, în industria faianței, a porțelanului, a varului, a cimentului ca și a sticlei, cuptoarele sunt utilajul principal.

In uzinele chimice, cuptoarele sunt folosite la fabricarea și rafinarea multor substanțe, ca: fosforul, sulful, carbidul, carborundumul, sulfura de carbon, etc.

CONSIDERAȚII GENERALE ASUPRA ALEGERII CUPTOARELOR

Determinarea tipului de cuptor și adoptarea principalelor caracteristice depind de următorii factori:

a) natura materialului de tratat;
b) productivitatea cuptorului;
c) procesul tehnologic și procesul termotehnic;
d) combustibilul disponibil;
e) posibilitatea recuperării de căldură;
f) economia de investiție și de exploatare.

In prealabil trebue stabilită cantitatea de căldură teoretic necesară pentru efectuarea transformărilor dorite; apoi se alege tipul de cuptor, în conformitate cu procesul tehnologic și termotehnic, și se calculează căldura

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 1

Consumul de combustibil, în kg/m² de grătar și pe oră, și înălțimea stratului de combustibil pe grătar, în focare cu combustie directă și cu semigaz

Combustibilul	Focare cu combustie directă						Focare pentru semigaz					
	Tiraj natural		Tiraj forțat				Tiraj natural		Tiraj forțat			
	Consum kg/m² · h	Grosimea stratului m	Consum kg/m² · h	Grosimea stratului m			Consum kg/m² · h	Grosimea stratului m	Consum kg/m² · h	Grosimea stratului m		
Lemne	120—175	0,25—0,50	—	—			120—175	0,80—1,30	—	—		
Turbă	—	—	—	—			60—110	0,60—1,10	—	—		
Lignit xiloid	100—160	0,18—0,35	—	—			90—150	0,40—0,80	200—300	0,80—1,50		
Cărbune brun	80—140	0,12—0,25	150—350	0,25—0,60			75—125	0,35—0,60	175—275	0,75—1,25		
Cocs	60—100	0,12—0,16	150—350	0,20—0,60			60—100	0,45—0,75	150—250	0,80—1,50		

consumată prin pierderi în diferitele părți ale cuptorului și, eventual, căldura recuperată. Din suma acestor cantități de căldură rezultă consumul de combustibil care se raportează la unitatea de timp. Pe baza acestuia și după cantitatea de produse de ardere se pot calcula dimensiunile diferitelor părți ale cuptorului.

Se recomandă să se aleagă tipul cuptorului nu numai pe baza considerațiilor teoretice, ci se vor lua în considerație și modelele de cuptoare existente, ai căror indici tehnico-economici au dat rezultate bune.

Focare cu combustie directă și cu semigaz

In tabela 1 se dau limitele consumului—pe metrul pătrat de grătar și pe oră—și ale grosimii stratului pe grătar, care asigură, în condiții normale, cel mai bun randament.

Impărțind consumul orar de combustibil, în kg, prin consumul pe metrul pătrat indicat în tabelă, se găsește, pentru diferitele condiții de funcționare, suprafața totală a grătarului, în m². (Prin suprafața grătarului se înțelege proiecția sa pe un plan orizontal).

Înălțimea camerei focarului se stabilește astfel, încât să permită desvoltarea flacării sau a gazului.

Pentru focarele cu combustie directă, lungimea grătarului trebue să fie între 0,40 și 2 m, iar lărgimea, între 0,25 și 1,40 m. Se recomandă ca lungimea să fie odată și jumătate cât lățimea; deci suprafața unui grătar nu trebue să fie mai mare decât 3 m².

Dimensiunile focarului trebue să fie cu atât mai mari cu cât conținutul de materii volatile în combustibil este mai mare; astfel, focarele pentru lemne, trebue să fie mult mai mari decât cele pentru cărbunele brun.

Volumul focarului este determinat de *încărcarea termică specifică* care reprezintă numărul de calorii ce se pot desvolta pe metrul cub de focar în timp de o oră. Incărcarea termică a cuptoarelor variază în limite largi, între 100 000

Scanned with OKEN Scanner

și 1 200 000 kcal/m³·h, după natura combustibilului, felul arderii și materialului refractar de care se dispune.

Înălțimea focarului depinde de tipul cuptorului la care este adaptat. O înălțime prea mică împiedică desvoltarea flacării, iar o înălțime prea mare dăunează transmiterii de căldură prin radiație.

Pentru cuptoarele cu acțiune discontinuă, cu regim termic variabil, focarele se construesc astfel, încât la începutul procesului, când temperatura nu depășește 900 ... 1 000°C, să realizeze o ardere completă a combustibilului. In faza a doua, când temperatura în cuptor depășește 1 000°C, volumul focarului se determină cu ecuația :

$$V'_{foc} + V_{cam} = \frac{B\,H_i'}{q_{adm}} \qquad (1)$$

în care :

V'_{foc} este volumul liber al spațiului focarului, în m³ ;
V_{cam} — volumul spațiului de lucru, în m³ ;
B — consumul de combustibil, în kg/h ;
H_i — puterea calorifică inferioară a combustibilului în kcal/kg ;
q_{adm} — încărcarea termică a focarului, în kcal/m³·h.

Spațiul de lucru al cuptorului

Forma și dimensiunile spațiului de lucru al cuptorului sunt în strânsă legătură cu procesul tehnologic care urmează să aibă loc în cuptor. Materialul de tratat încărcat astfel încât să permită produselor de ardere transmiterea unei cantități maxime de căldură ; flacările și produsele arderii trebue să fie obligate să înconjoare materialul în modul cel mai complect posibil ; bolta și pereții trebue să poată transmite, prin radiație, la material, căldura primită dela produsele de ardere.

In cuptoarele continue, materialul este în mișcare în cuptor. Cuptoarele în care materialul și produsele arderii circulă în contracurent, au cel mai bun, randament. Uneori, însă, cum este cazul unor cuptoare de încălzit oțelul, uscătoare de sgură și cărbuni, unde temperatura materialului nu trebue să depășească o anumită limită, se recomandă să se folosească circulația în echicurent.

Condiția principală în camera de lucru este uniformitatea temperaturii. Din acest punct de vedere sunt mai bune cuptoarele mici, care prezintă, însă, desavantajul unui randament termic mai mic.

Modul de calcul al spațiului de lucru se arată la descrierea fiecărui tip de cuptor.

Construcția cuptorului trebue să permită reconstrucții parțiale, fără să fie necesară dărâmarea întregului cuptor.

Orificiile de observație trebue să fie în număr suficient și astfel dispuse, încât să permită controlul întregului spațiu al cuptorului.

Regula generală de construcție cere ca părțile expuse direct temperaturilor înalte să fie complect separate de celelalte, pentru a se dilata în mod independent.

In cazurile obișnuite, peretele interior al spațiului de lucru, executat din zidărie refractară, este în contact cu peretele exterior, de cărămidă de construcție sau izolatoare, fără să existe o legătură de solidarizare reciprocă. Peretele interior trebue prevăzut cu rosturi de dilatație la fiecare 5—6 m.

La calculul stabilității bolților trebue să se țină seamă atât de legile obișnuite ale staticei construcțiilor, cât și de eforturile de dilatație.

Scanned with OKEN Scanner

Pentru a evita efectul împingerilor care ar putea compromite stabilitatea bolții în timpul încălzirii, bolta nu trebue să se sprijine direct pe părțile supuse dilatațiilor mari (pereți de focar sau spațiul de lucru al cuptorului, ci trebue să aibă reazime independente.

Impingerile exercitate de boltă asupra zidurilor sunt preluate de armături metalice, cu dispozitive elastice de strângere.

Bolțile se execută țesute sau în inele. Construcția din inele este mai ușoară și permite dilatații independente.

Canalele de fum și șuberele

In cele mai multe cazuri, canalele de fum sunt îngropate și executate din material refractar. Ele trebue să permită accesul pentru curățire, la coturi și în celelalte locuri, unde se poate depune praful antrenat de gaze.

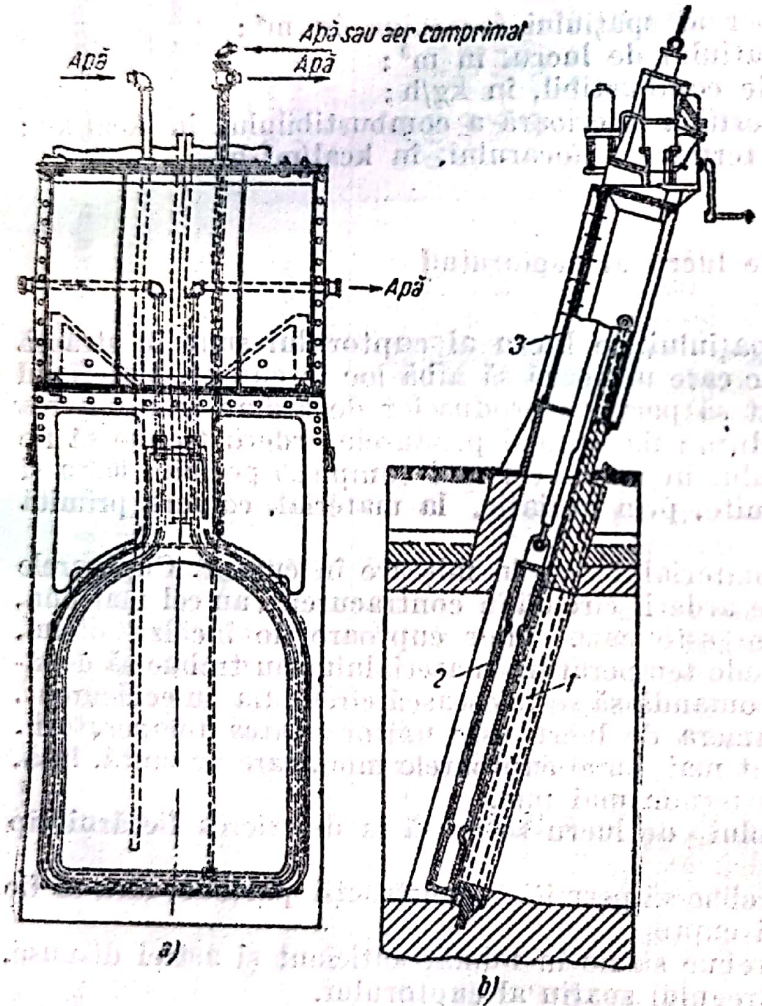


Fig. 2. Șuber răcit cu apă, construcție Uralmașzavoda :

a — șuberul dispozitivului rabatabil ; *b*) șuberul de gaze ; *1* — șuber răcit cu apă ; *2* — rama răcită cu apă ; *3* — cutie de etanșare.

Pentru a micșora pierderile de presiune, canalele de fum trebue să fie cât mai scurte posibil.

Secțiunea canalelor de fum se determină cu formula :

$$A = \frac{V_0\,\eta}{v_0} \qquad (2)$$

în care :

A este secțiunea canalului de fum, în m² ;

V_0 — debiul mediu al gazelor de ardere, în m³/s ;

η — raportul dintre consumul de vârf și consumul mediu de combustibil ;

v_0 — viteza normală a produselor arderii, în m/s ;

v_0 se ia de 2—3 m/s.

Se recomandă ca ultima parte a canalelor spre coș să fie ascendentă, pentru a micșora pierderile de presiune.

In fig. 2 este reprezentat un șubăr răcit cu apă, pentru un cuptor metalurgic.

Pentru a evita infiltrațiile de *aer fals*, se recomandă ca deasupra șuberului să existe o cutie metalică sau de zidărie, închisă, lăsând loc numai pentru trecerea cablului de ridicare a șuberului.

Șuberele de reglare a tirajului în conducte, pentru gaze a căror temperatură nu depășește 400—600°C, se execută din fontă cenușie. Pentru temperaturi ale gazelor care depășesc 600—700°C, ele se execută din cărămizi refractare, prinse într'un cadru metalic, sau din oțel slab aliat.

Coșul

Invingerea rezistenței, la mișcarea gazelor în cuptor, se obține prin tirajul realizat fie pe cale naturală, fie pe cale artificială.

Presiunile existente în orice parte a cuptorului se calculează cu ajutorul legilor de mecanică a gazelor, ținând seamă și de pierderile de presiune dealungul drumului parcurs de gaze.

Variația tirajului are mare influență asupra funcționării cuptorului; mărirea tirajului duce la o funcționare mai forțată a cuptorului și la o temperatură de regim mai înaltă; în același timp, însă. poate să deplaseze zona de ardere și să provoace curenți dăunători de aer fals.

Coșurile se execută din tablă din zidărie sau din beton armat, având secțiunea circulară rareori octogonală și, numai pentru înălțimi mici, pătrată.

Secțiunea coșului se determină cu formula:

$$A = \frac{BG\,\dfrac{273 + t_g}{273}}{3\,600\,v_g} \qquad (3)$$

în care:

A este secțiunea coșului, în m²;
B — consumul orar de combustibil, în kg/h;
G — produse de ardere provenite dintr'un kilogram sau dintr'un metru cub de combustibil, în m³N/kg sau m³N/m³N;
t_g — temperatura gazelor din coș, în °C;
v_g — viteza produselor de ardere în coș, în m/s.

Viteza gazelor se ia între 3,5 și 7 m/s. La viteze mai mari cresc pierderile prin frecări; la viteze mai mici, se creează vârtejuri și zone moarte, iar tirajul devine prea sensibil la acțiunea vântului.

Înălțimea coșului, H_c, trebue să depășească cu 5 m înălțimea clădirilor celor mai ridicate pe o rază de 300 m.

Tirajul realizat de coș este:

$$h_{st} = H_c(\gamma_a - \gamma_g)$$

în care:

h_{st} este tirajul realizat în coș, în kgf/m²;
H_c — înălțimea coșului, în m;
γ_a — greutatea specifică a aerului, la temperatura t_a a mediului exterior, în kgf/m³;
γ_g — greutatea specifică a gazelor, la temperatura t_g din coș, în kgf/m³.

Dar,

$$\gamma_a = \gamma_{a_0}\,\frac{p_a}{10\,332}\,\frac{273}{273 + t_a}$$

$$\gamma_g = \gamma_{g_0}\,\frac{p_g}{10\,332}\,\frac{273}{273 + t_g}$$

în care :

γ_{a_0} și γ_{g_0} sunt greutățile specifice ale aerului și gazelor din coș, la 0°C și 1 Atm ;

p_a și p_g — presiunile în exteriorul și în interiorul coșului, în mm col. apă.

Admițând că $\gamma_{g_0} = \gamma_{g_0}$,

$$\gamma_g = \gamma_{a_0} \frac{p_a}{10\,332} \frac{273}{273 + t_g}$$

de unde :

$$h_{st} = H_c \frac{1{,}293 \cdot 273}{10\,332} p_a \left(\frac{1}{273 + t_a} - \frac{1}{273 + t_g} \right). \quad (4)$$

Din cauza pierderilor în coș, tirajul efectiv realizat este :

$$h_{ef} = 0{,}9\, h_{st}.$$

Diametrul exterior la bază, pentru coșuri din zidărie, este dat, de formula :

$$D_b = d_s + \beta H_c + 0{,}30 \quad (5)$$

în care :

D_b este diametrul exterior la bază, în m ;

d_s — diametrul interior la vârf, în m ;

$\beta = 0{,}06$ pentru $H_c < 30$ m ; $\beta = 0{,}05$ pentru $H_c > 30$ m.

Profilul exterior al coșului de zidărie (fig. 3) are, față de verticală, o înclinare de 2,5—3%.

Golul coșului nu se termină la nivelul canalului de fum care duce la coș, ci cu 60—90 cm mai jos. pentru a forma un loc în care să se poată depune funinginea și praful care au căzut de pe pereții interiori ; astfel se evită astuparea canalului de fum.

Coșurile au la bază, la nivelul solului, o ușă de acces necesară pentru curățire și reparații.

Dacă temperatura gazelor este mai înaltă decât 500°C, partea interioară a coșului trebue căptușită cu un strat de cărămizi refractare, cu grosimea de aproximativ 15 cm, pe o porțiune de 1/3—1/4 din înălțimea coșului.

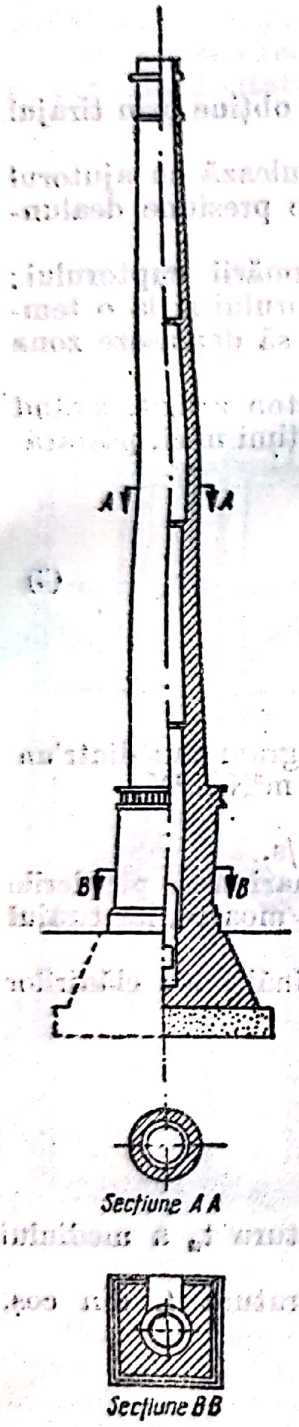


Fig. 3. Coș de zidărie cu perete simplu.

BILANȚUL TERMIC AL CUPTOARELOR

Combustibilul introdus în cuptor arde mai mult sau mai puțin complect, furnizând căldura care este folosită numai în parte pentru procesul tehnologic dat, restul fiind pierdut prin încălzirea pereților cuptorului, prin trecerea în mediul înconjurător prin pereți sau prin gazele care ies prin coș, etc.

Bilanțul termic pune în evidență cantitatea de căldură inițiată, diversele pierderi de căldură și căldura efectiv folosită, și permite să se calculeze randamentul termic al cuptorului.

Bilanțul termic dă posibilitatea studierii cuptorului din punctul de vedere al economiei de combustibil și scoate în evidență locurile în care trebue să se intervină pentru îmbunătățirea randamentului.

Căldura utilă necesară încălzirii materialului se compune din:

a) Căldura necesară încălzirii materialului respectiv, dela temperatura de încărcare, până la temperatura procesului tehnologic, Q_2, se calculează cu formula:

$$Q_1 = c_m P(1 - u_i)(t_e - t_i) \quad (6)$$

în care:

Q_1 este căldura necesară încălzirii materialului, în kcal/h;
c_m — căldura specifică medie a materialului, în kcal/kg·grd;
P — greutatea materialului ieșit din cuptor, în kg/h, (se face corecția cuvenită, pentru materialele care pierd din greutate în timpul încălzirii);
u_i — umiditatea materialului la intrarea în cuptor, în %;
t_e — temperatura finală a materialului, în °C;
t_i — temperatura de intrare în cuptor, în °C.

b) Căldura necesară evaporării apei, Q_2, este dată de formula:

$$Q_2 = 600\, u_i P. \quad (7)$$

c) Căldura de transformare, Q_3, se calculează cu formula:

$$Q_3 = fP(1 - u_i), \quad (8)$$

în care f este căldura absorbită pentru transformarea unui kilogram de material uscat, în kcal/kg.

Căldura utilă, Q_t, este:

$$Q_t = Q_1 + Q_2 + Q_3. \quad (9)$$

Pierderile de căldură reprezintă diferența dintre căldura pe care o poate da combustibilul și căldura utilă. Ele se produc în diferitele părți ale cuptorului.

Pierderile în cenușă — la arderea combustibililor solizi — sunt cauzate de faptul că o parte din combustibil, în loc să ardă, este înglobată în cenușă și este evacuată cu aceasta. Ele depind de natura combustibilului, de cantitatea de cenușă conținută și de sistemul de ardere (tabela 2).

Tabela 2

Valorile procentuale ale pierderilor prin cenușă, pentru diferiți combustibili

Combustibilul	Valoarea procentuală a pierderii	
	cărbune neclasat	cu granulație uniformă fără pulbere
Lemn	—	0 —0,5
Crengi de lemn	—	0,5—1,5
Curbă cu mai puțin decât 15 % cenușă	3 — 6	—
Turbă cu peste 15 % cenușă	6 —12	—
Lignit xiloid cu mai puțin decât 10 % cenușă	1,5— 3,5	1 —2
Lignit xiloid cu 10—15 % cenușă	3,5— 7	2 —3,5
Lignit xiloid cu mai mult decât 15 % cenușă	7 —14	3,5—7
Cărbune brun cu mai puțin decât 8 % cenușă	1 — 2	0,5—1
Cărbune brun mai mult decât 8 % cenușă	2 — 3,5	0,8—1,6
Antracit	1 — 2	0,5—1
Cărbune de lemn	—	0,5—1,5
Cocs de cărbune brun	—	0,5—1

Scanned with OKEN Scanner

In tabela 3 sunt dați coeficienți pentru calculul pierderilor prin cărbune nears.

Tabela 3.

Valorile coeficienților pentru calculul pierderilor prin cărbune nears

Combustibilul	h	m
Combustibili solizi, arși în focare cu combustie directă	3,4	3,5
Păcură	3,0	3,2
Gaz de generator de lemn	4,6	2,7
Gaz de generator de cocs	5,0	2,4

Pierderile prin produse de ardere evacuate la coș se calculează cu formula :

$$q_c = V_v c_p (t_g - t_a) B \qquad (10)$$

în care :

q_c este pierderi prin gaze la coș, în kcal/h ;
V_v — kilograme de gaze produse de unitatea de combustibil, în m^3N/kg sau m^3N/m^3N ;
c_p — căldura specifică medie a gazelor la coș, în $kcal/m^3N \cdot grd$;
t_a — temperatura aerului exterior, în °C ;
t_g — temperatura produselor de ardere la coș, în °C.

La cuptoarele cu funcționare continuă, pierderile se calculează pe porțiuni de cuptor cu formulele folosite la transmiterea căldurii printr'un perete, (v. secțiunea „Transmiterea căldurii"). Ele se mențin constante, pentru o anumită parte a cuptorului, în timpul funcționării în regim staționar.

La cuptoarele cu funcționare periodică, trebue calculată cantitatea de căldură consumată cu încălzirea pereților cuptorului pentru fiecare încărcătură. Această încălzire se face în regim termic nestaționar. Curba distribuției temperaturilor în perete, în regim termic nestaționar, se găsește, fie pe cale analitică, fie pe cale grafică.

Pierderile de căldură prin materialul scos cald din cuptor sunt date de formula :

$$q_m = c_m P (t_e - t_a) \qquad (11)$$

în care :

q_m este pierderi de căldură, în kcal/h ;
c_m — căldura specifică a materialului, în kcal/kg ;
P — producția cuptorului, în kg/h ;
t_e — temperatura de ieșire a materialului, în °C ;
t_a — temperatura mediului exterior, în °C.

Randament. Se numește randament termic al unui cuptor raportul dintre căldura utilizată pentru operația de încălzire a materialului și căldura introdusă în cuptor.

INSTALAȚII PENTRU RECUPERAREA CĂLDURII (RECUPERATOARE ȘI REGENERATOARE)

Recuperarea căldurii se face fie din motive economice, — și, în acest caz, se caută să se recupereze maximul de căldură, — fie din motive tehnologice, pentru asigurarea temperaturii necesare procesului.

Scanned with OKEN Scanner

Recuperatoarele sunt schimbătoare de căldură cu funcționare continuă, ceramice sau metalice, care asigură o preîncălzire uniformă a aerului de combustie. Recuperatoarele ceramice se compun dintr'un sistem de canale prin care circulă gazele de ardere și care cedează căldura la fluidul ce trebue preîncălzit. Recuperatoarele metalice sunt alcătuite din fascicole de țevi în care circulă fluidul care se preîncălzește prin căldura primită dela gazele de ardere. Pentru mărirea coeficientului de transmitere prin convecție, se mărește viteza gazelor în limita economică, iar pentru transmiterea prin conductivitate, se aleg pereți subțiri și cu bună conductivitate termică.

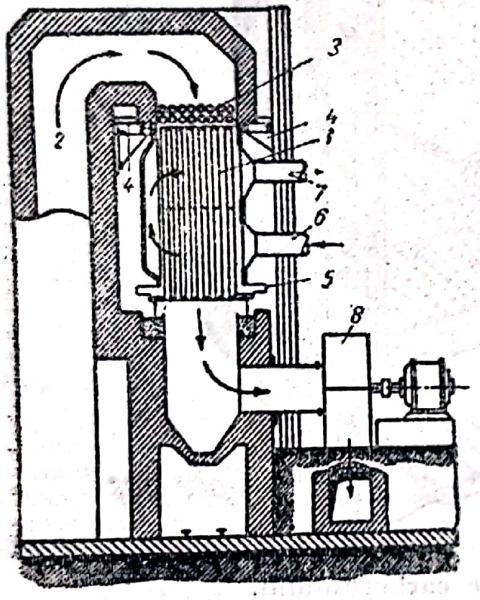


Fig. 4. Recuperator tubular:
1 — recuperator; *2* — conducta pentru gaze de ardere; *3* — instalație pentru protecția plăcii tubulare *4* — consolă (suporți pentru recuperatoare); *5* — compensator pentru dilatații; *6* — canal pentru aerul rece; *7* — evacuarea aerului fierbinte; *8* — dispozitiv pentru aspirația fumului.

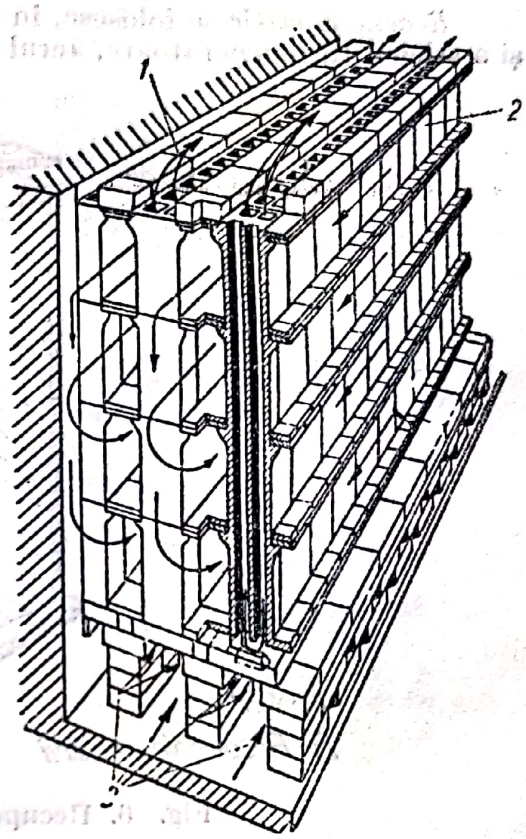


Fig. 5. Recuperator ceramic;
1 — aer încălzit; *2* — produse de ardere; *3* — aer rece.

Din acest punct de vedere, cele mai potrivite materiale pentru recuperatoare sunt metalele. Fonta cenușie nealiată poate fi folosită până la 500°C, ceeace înseamnă o preîncălzire a aerului la aproximativ 400°C.

Fontele aliate permit o încălzire a peretelui metalic până la 750°C.

In fig. 4 este reprezentat un recuperator metalic.

Recuperatoarele ceramice rezistă la temperaturi mai înalte, dar, în schimb, sunt mult mai puțin etanșe.

In fig. 5 este reprezentat un recuperator ceramic, care rezistă la temperaturi până la 1 200°C.

In fig. 6 este reprezentat un recuperator de carborundum. Aerul care se încălzește trece prin tuburi de carborundum, înconjurate de gaze calde. Coeficientul de transmitere este bun, datorită vitezei mari a aerului trimis de ventilator, și bunei conductivități termice a carborundumului.

Calculul recuperatoarelor se face în modul obișnuit pentru schimbătoarele de căldură.

Suprafaţa necesară este dată de formula :

$$S = \frac{Q}{k\Delta t}. \qquad (12)$$

Regeneratoarele se folosesc, în special, la cuptoarele pentru topirea oţelului şi a sticlei. In regeneratoare, aerul şi gazul se încălzesc până la 1 000—1 200°C.

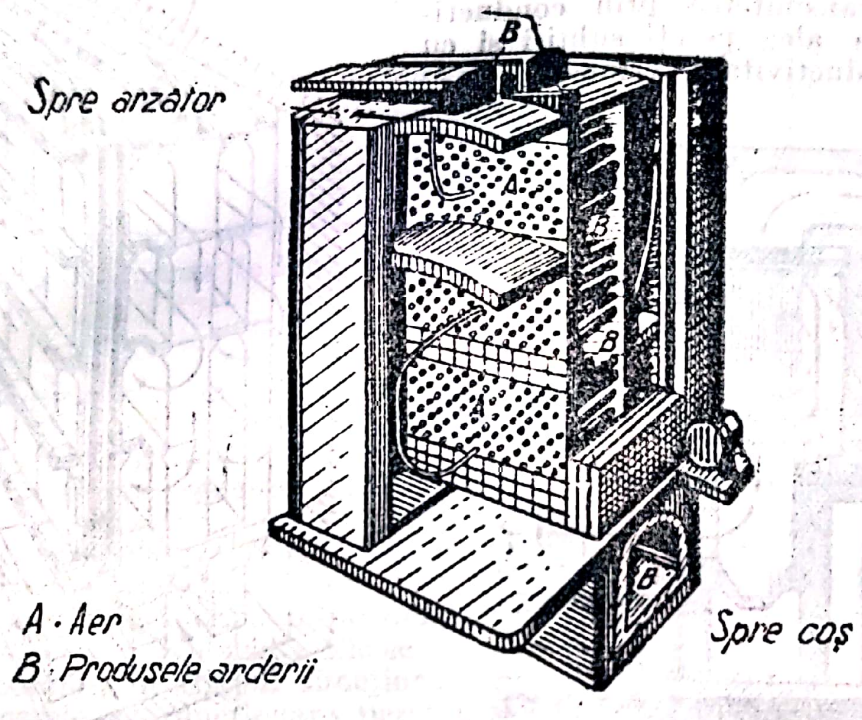


Fig. 6. Recuperator de carborundum.

Principiul este următorul : masa refractară care constitue un grătar este parcursă alternativ de produsele de ardere evacuate din spaţiul de elaborare şi de fluidul care trebue preîncălzit (aer sau gaz combustibil).

Schema de funcţionare a regeneratoarelor este redată în fig. 7.

In fig. 8 sunt reprezentate unele tipuri de grătare pentru regeneratoare.

Caracteristicele grătarelor pentru regeneratoare sunt redate în fig. 9.

Condiţiile cerute unui regenerator sunt :

— suprafaţă maximă a grătarului ;

— pierderi mici de presiune ;

— viteza produselor de ardere potrivită pentru asigurarea transmiterii de căldură ; viteza se alege între 0,4 şi 0,7 m/s (la 0°C şi 760 mm col. Hg) ;

— pentru evitarea astupării din cauza prafului din gaze, secţiunea canalelor trebue să fie de minimum 10 × 10 cm.

La regeneratoarele existente, încărcarea termică este de 1 000—1 500 kcal/m².h.

Regeneratoarele prezintă avantajul că dau posibilitatea încălzirii la o temperatură mai înaltă ; un desavantaj este încălzirea neuniformă în timp. Inversiunile se fac după perioade de 15—30 minute până la o oră, şi constituc momente critice, produsele de ardere amestecându-se cu gazul combustibil şi cu aerul.

Zidăria refractară a grătarului trebue să fie rezistentă la şocuri termice. Grosimea cărămizilor trebue aleasă astfel încât suprafaţa zidăriei să fie cât mai mare.

La construcţia aparatelor de schimb de căldură trebue să se ţină seamă dacă gazele de ardere sau gazele combustibile conţin praf, alegând tipul şi dimensiunile aparatului astfel, încât să se evite înfundarea lor.

Cowperele sunt regeneratoare de tip special, cu puţ propriu de ardere, folosite

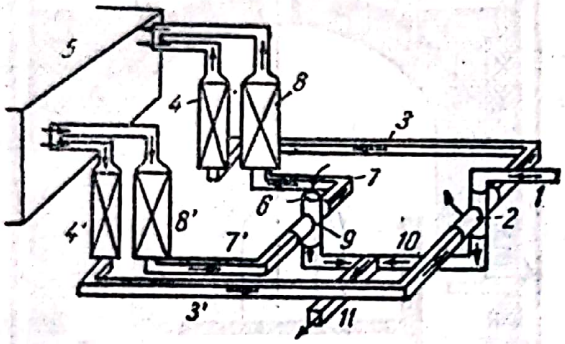


Fig. 7. Schema de funcţionare a regeneratoarelor:

1 — intrare de aer rece; *2* — ventil de inversare; *3* — conductă de aer; *4* şi 8 — camere regeneratoare în răcire; *5* — cuptor; *6* — intrare de gaz rece; *7* — conductă de gaz rece; *4'* şi *8'* — camere regeneratoare în încălzire; *3'* şi *7'* — canale pentru produse de ardere; *9* — ventil cu patru căi; *10* şi *11* — canale spre coş.

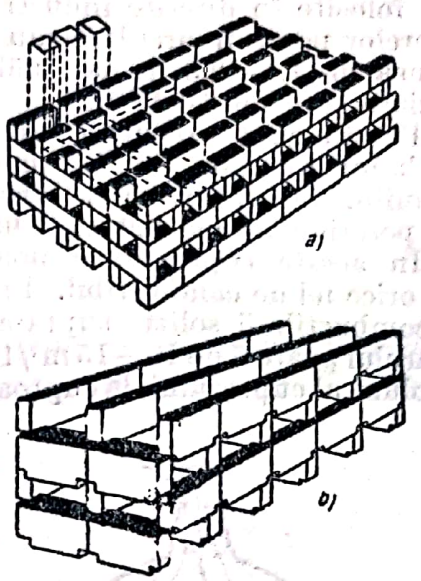


Fig. 8. Tipuri de grătare pentru regeneratoare:

a — grătar cu canale continue; *b* — grătar tip pentru cuptorul Martin.

la furnale, fiind caracterizate printr'o durată diferită a perioadelor de încălzire şi de răcire (dela 1 la 3 ore).

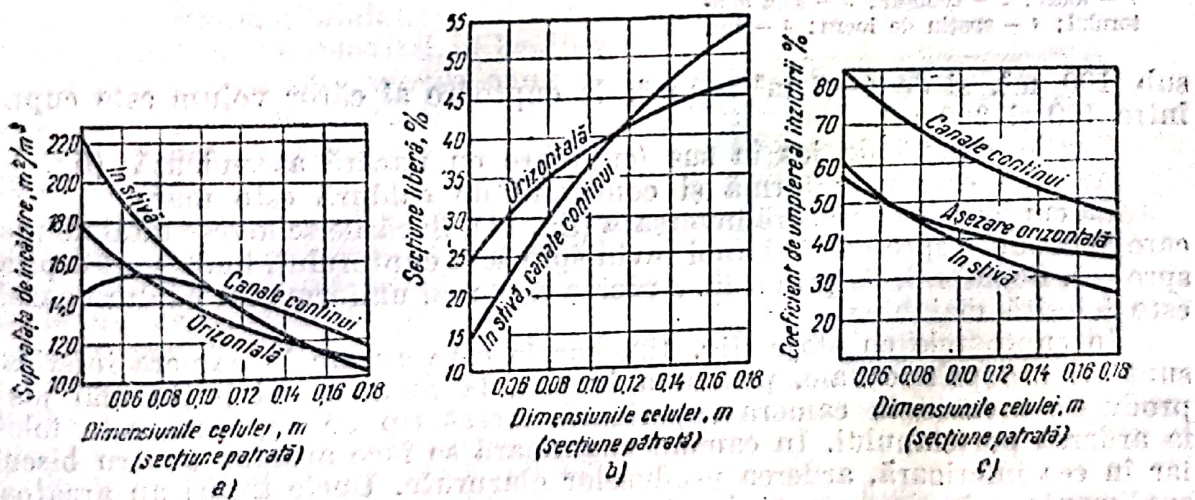


Fig. 9. Caracteristicele grătarelor pentru regeneratoare:

a — suprafaţa de încălzire pentru 1 m³ de grătar; *b* — secţiunea liberă a grătarului; *c* — coeficient de umplere.

TIPURI DE CUPTOARE

Cuptoare cu combustie

Cuptoare tip cameră. Cuptoarele tip cameră au funcţionare periodică, fiind folosite în diferite industrii (ceramică brută şi fină, refractare). Forma camerelor poate fi circulară sau dreptunghiulară; lungimea este de 3–5,5 m, lăţimea de 1,1—2,5 m, iar înălţimea, de 2,5—3,5 m. Diametrul cuptoarelor circulare este de 4—12 m.

Pereţii sunt executaţi dintr'un strat interior de cărămizi refractare şi dintr'unul exterior de cărămidă obişnuită, de construcţie. Grosimea pereţilor atinge 0,9—1,2 m.

În aceste cuptoare se poate arde orice fel de combustibil. Pentru combustibilii solizi suprafaţa grătarului poate fi de 10—15 m²/100 m³ volum al cuptorului, la cuptoare

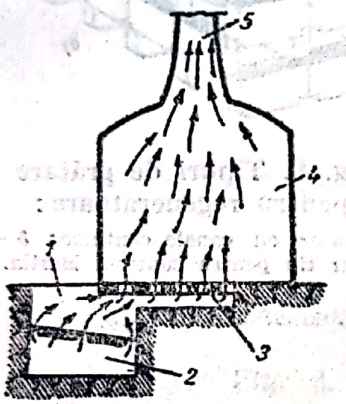


Fig. 10. Cuptor tip cameră cu flacără ascendentă:
1 — focar; *2* — cenuşar; *3* — sola cuptorului; *4* — spaţiu de lucru; *5* — coş.

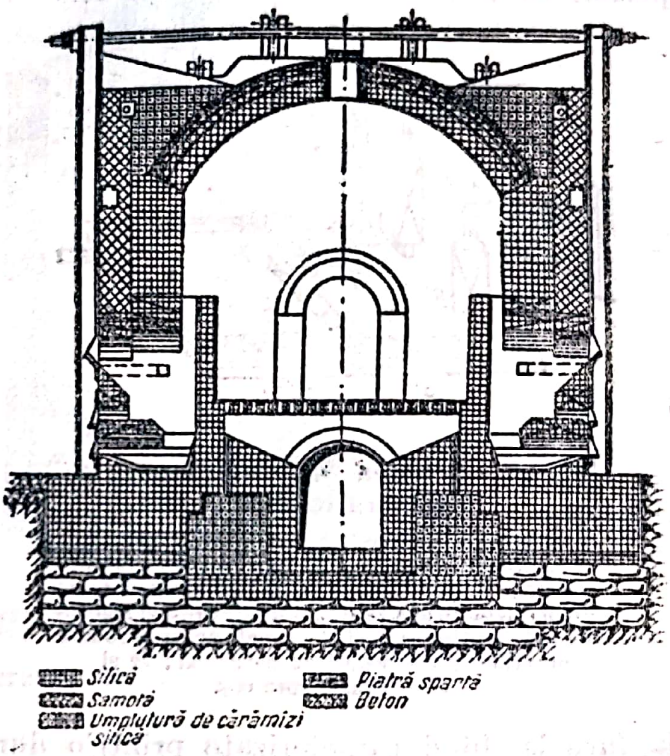


Fig. 11. Cuptor cu flacără inversată.

sub 100 m³, şi de 4—7 m²/100 m³, la cuptoare al căror volum este cuprins între 100 şi 200 m³.

Gazele circulă de jos în sus (cuptoare cu flacără ascendentă (fig. 10). Arderea este neuniformă şi consumul de căldură este mare.

La cuptoarele cu flacără inversată (fig. 11), flacările se lovesc întâi de prag, care le conduce spre boltă şi apoi revin spre sola cuptorului, unde sunt aspirate spre coş, fie lateral, fie prin solă. Arderea este mai uniformă iar căldura gazelor este folosită mai bine.

In cuptoarele cu etaje (fig. 12), gazele care au ars în camera inferioară sunt trimise prin canale, pentru a încălzi, la temperaturi puţin mai joase, produsele aşezate în camera superioară. Acest tip de cuptoare este folosit la arderea porţelanului. In camera superioară se face arderea pentru biscuit, iar în cea inferioară, arderea produselor glazurate. Unele tipuri au arzătoare suplimentare, în partea superioară.

Temperatura realizată în aceste cuptoare variază între 800 şi 1 400°C, după felul produsului. Consumul de căldură, care variază în limite largi, după construcţia cuptorului, este dat în tabela 4.

Tabela 4

Consumul de căldură la arderea în cuptoarele periodice tip cameră

Produsul	Consum de căldură kcal/kg material ars	Produsul	Consum de căldură kcal/kg material ars
Cărămizi obișnuite de șamotă	1 400—1 960	teracotă	800— 1 400
Cărămizi fasonate de șamotă	2 100—2 800	porțelan moale	4 000— 8 000
Produse silica	2 450—2 800	porțelan dur	10 000—20 000
Cărămizi de înaltă refractaritate	2 450—3 250	gresii	1 650— 2 750

Calculul cuptoarelor tip cameră. Volumul camerei de lucru a cuptorului, în m³, este dat de formula:

$$V = \frac{G_{an} z}{8\,208\ u}, \qquad (13)$$

în care:

G_{an} este producția anuală a cuptorului, în t;

z — durata unui ciclu complect: încărcare, încălzire, ardere, răcire, descărcare, în h;

8 280 — ore într'un an de 345 zile de funcționare;

u — gradul de umplere, în t/m³.

Canalele de fum și coșul se calculează după cantitatea de gaze rezultate din arderea combustibilului.

Consumul de combustibil, în kcal/kg de produs ars, în cuptoarele tip cameră, este: țigle 700—1 000; șamotă 1 000—1 400; silica 1 250 — 1 550; gresii 2 100—3 500.

Avantajele acestui tip de cuptoare sunt: ușurința conducerii, simplitatea construcției și adaptarea ușoară la variațiile de producție. Desavantajele sunt cele obișnuite pentru cuptoarele periodice: productivitate mică, consum mare de căldură și cheltueli de exploatare importante. Ciclul de ardere este prea lung.

Cuptoare inelare. Cuptoarele inelare (fig. 13 și 14) sunt compuse dintr'o galerie continuă închisă. În plan, galeria are formă circulară, ovală sau dreptunghiulară. Ea este împărțită în „camere",

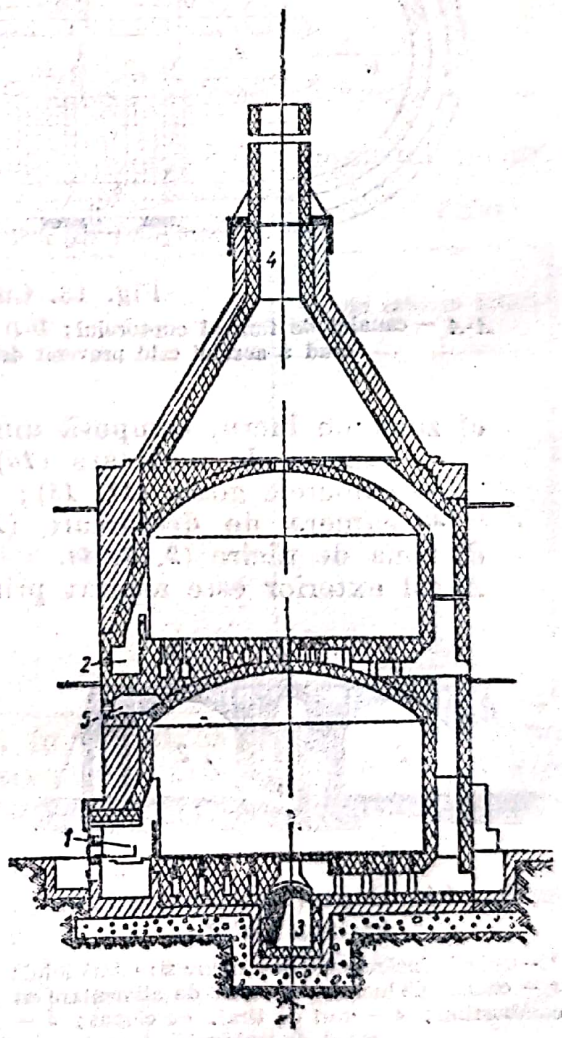


Fig. 12. Cuptor cu etaj:
1 — focar pentru combustibil solid; *2* — arzător pentru combustibil lichid; *3* — canal pentru gaze; *4* — coș; *5* — conductă de aer pentru răcirea cuptorului.

adică în părți care au o singură gură de încărcare și un canal pentru evacuarea gazelor de ardere.

Numărul camerelor este de 12—36.

In lungul său, cuptorul este împărțit în patru zone:

a) zona de ardere (*5, 6, 7, 8, 9*), în care materialul este ars la temperatura finală;

b) zona de preîncălzire (*10, 11, 12, 13, 14, 15*);

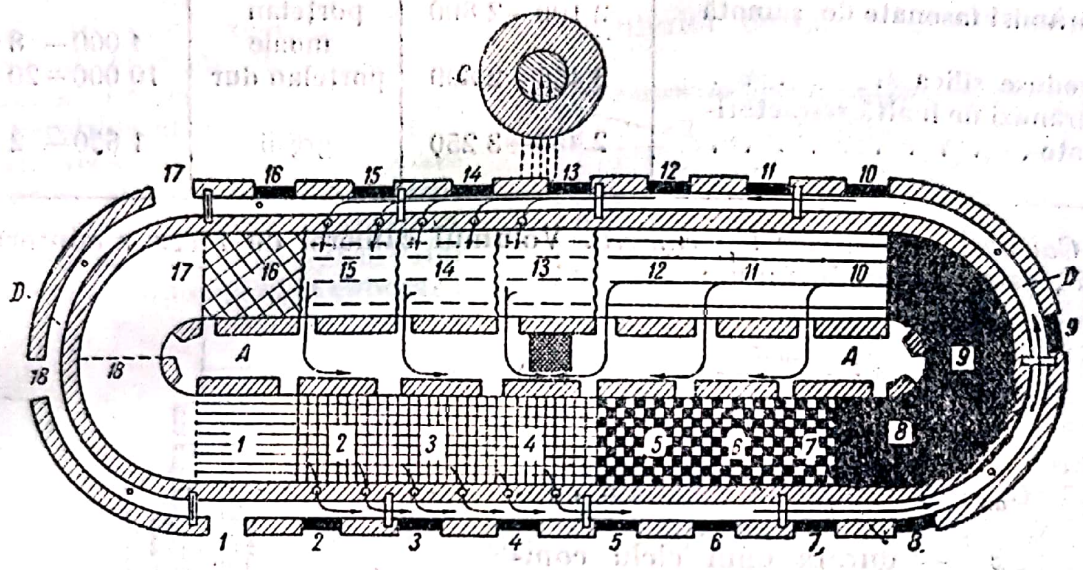


Fig. 13. Cuptor inelar (plan):

A-A — canalul de fum al cuptorului; *D-D* — canalul circular pentru conducerea către produsul crud a aerului cald provenit dela răcirea cărămizilor; *C* — coșul de fum.

c) zona de lucru, compusă din:
- camera de încărcare (*16*) a materialului crud;
- camerele goale (*17, 18*);
- camera de descărcare (*1*) a materialului ars;

d) zona de răcire (*2, 3, 4*).

Aerul exterior este aspirat prin camerele goale și apoi este trecut prin camerele cu cărămizi arse, unde se încălzește treptat, luând căldura cărămizilor, pe care le răcește. O parte din aerul cald este trecută la ardere, iar altă parte este trecută, prin canalul de aer cald, la preîncălzirea cărămizilor crude. Acestea se încălzesc cu aer cald și nu cu gaze calde, pentru a evita condensarea vaporilor de apă conținuți în gaze. Gazele de ardere trec prin masa de cărămizi crude încălzite cu aer, pe care continuă să le preîncălzească, și apoi sunt evacuate la coș, cu o temperatură de 100 — 200°C.

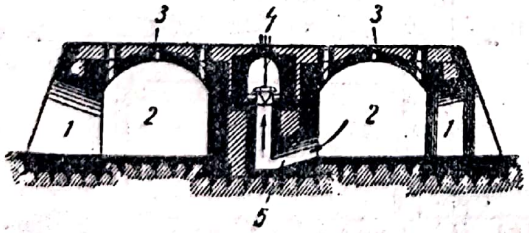


Fig. 14. Cuptor inelar (secțiune transversală):

1 — ușile de încărcare și descărcare a materialului; *2* — camere de lucru; *3* — guri de alimentare cu combustibil; *4* — guri de tiraj, cu clopot; *5* — canal de legătură.

Cantitatea de aer de răcire reprezintă 200 — 350% față de cea necesară pentru ardere.

Alimentarea cu combustibil solid se face pe la partea superioară. In acest scop, în cuptor, în dreptul găurilor de alimentare din boltă, cărămizile sunt

aşezate în formă de grătare, pe care combustibilul este reţinut şi poate arde uşor, fără să se împrăştie pe vatra cuptorului.

Zona de preîncălzire este separată, printr'un registru de hârtie, de zona de lucru deschisă a cuptorului. Acesta se montează, după aşezarea cărămizilor sub găurile de alimentare, pentru a putea fi supraveghiat şi ars la momentul potrivit. In uzinele sovietice se întrebuinţează în loc de hârtie, şubere de pânză de saci, impregnată cu cocă şi lipită cu hârtie. In timpul arderii, când focul se apropie de şuber, acesta este făcut sul, cu o riglă specială şi apoi este scos.

In vederea realizării uniformităţii încălzirii, camerele dela capete se fac înguste, deoarece gazele caută să înainteze pe drumul cel mai scurt, adică numai în apropierea peretelui interior al cuptorului.

La cuptoarele inelare, depresiunea în canalul de fum, la baza coşului, este de 18—20 mm col. apă.

Temperatura maximă admisă în cuptoarele inelare este de 1 400°C.

Aceste cuptoare se folosesc, mai ales în industria materialelor de construcţii şi au următorul consum specific de căldură:

— cărămizi de construcţie: 280 — 450 kcal/kg;
— teracotă: 350—650 kcal/kg;
— cărămizi refractare: 800—1 200 kcal/kg;
— var hidraulic: 1 100—1 400 kcal/kg;
— ipsos de pardoseală: 1 100—1 400 kcal/kg ipsos.

In tabela 5 este arătat bilanţul termic pentru arderea cărămilor într'un cuptor inelar.

Incărcătura ocupă 50—60% din volumul camerelor cuptorului inelar.

Tabela 5

Bilanţ termic pentru arderea cărămizilor în cuptorul inelar

Specificaţii	% din căldura totală
Aport de căldură	
Căldura potenţială a combustibilului	100
Consum de căldură	
Evaporarea apei	11,0
Reacţii chimice	26,9
Căldura luată din zona de răcire, folosită la uscare	23,0
Căldura plecată cu materialul cald	1,9
Pierderi în mediul ambiant	7,2
Pierderi prin gaze la coş	30,0
Total	100,0

Avantajul cuptoarelor inelare constă în faptul că sunt de construcţie simplă şi au randament termic bun. Desavantajul principal este că necesită multă mână de lucru. Incărcarea şi descărcarea se fac în condiţii grele, mai ales când se arde var.

Producţia acestor cuptoare poate depăşi 150 t/zi.

Cuptoarele în zig-zag se deosebesc de cele inelare prin faptul că au camerele separate prin pereţi de zidărie şi circulaţia gazelor se face în zig-zag.

Aceste camere au în medie, următoarele dimensiuni: înălţimea, 2,2 m; lăţimea, 3 m; lungimea, până la 8 m. Numărul camerelor este de 16—36. La cuptoarelor cu mai mult decât 24 de camere, arderea se face cu două focuri.

Faţă de cuptorul inelar, avantajele sunt: posibilitatea de a efectua încărcarea şi descărcarea camerelor independent de camerele vecine; la aceeaşi capacitate, ocupă o suprafaţă mai mică. Desavantajul lor constă în rezistenţa mai mare la trecerea gazelor.

Scanned with OKEN Scanner

Cuptoare cu camere succesive

Aceste cuptoare (fig. 15) sunt compuse dintr'o serie de camere despărțite prin pereți.

Ciclul este asemănător cu cel dela cuptoarele inelare. Una sau două camere sunt în ardere, cele două sau trei camere opuse sunt în încărcare și descărcare. Gazul produs în gazogenul *G* trece prin conductele *1* prevăzute cu

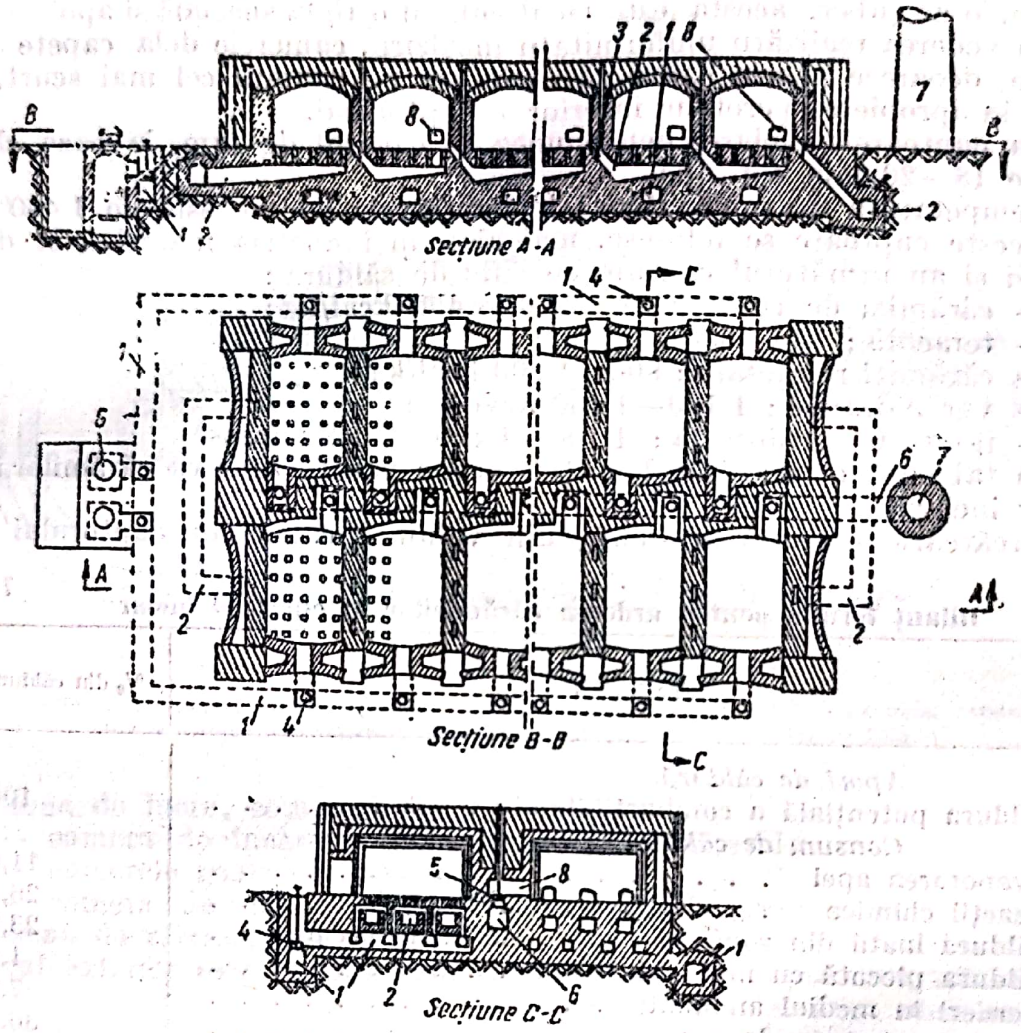


Fig. 15. Cuptor cu camere succesive.

valve de reglare *4* și ajunge în camere, trecând prin conducte și prin deschizături practicate sub sola fiecărei camere. Aerul intră prin ușile deschise ale camerelor în încărcare și descărcare și traversează camerele cu material ars trecând dintr'o cameră în alta, prin conductele *2*. Trecerea este reglabilă cu șuberele *3*. Aerul încălzit ajunge în camera de ardere împreună cu gazele de gazogen, iar gazele de ardere trec prin conductele *2* și preîncălzăsesc materialul crud; apoi, prin conducta *8*, cu valva *5* și colectorul de fum *6*, trec la coșul *7*.

Cuptoare-tunel

Aceste cuptoare sunt formate dintr'un tunel lung de 30—165 m, în care circulă vagonete încărcate cu produse care trebue supuse arderii, conform schemei din fig. 16.

Cuptorul este împărțit în trei zone: de preîncălzire, de ardere și de răcire a materialului. In zona centrală se arde combustibilul, iar gazele de ardere trec în contracurent, prin materialul care vine spre ardere, preîncălzindu-l; apoi sunt absorbite de ventilator și sunt trimise la coș. Materialele arse care înaintează spre capătul de ieșire, sunt răcite progresiv de aerul suflat prin capătul rece al cuptorului. Aerul preîncălzit este folosit, în parte, la ardere, iar restul, absorbit de un exhaustor, este trimis la uscător sau este folosit în alte scopuri.

Vagonetele sunt introduse în cuptor la intervale regulate și se deplasează cu viteză mică, cu un împingător.

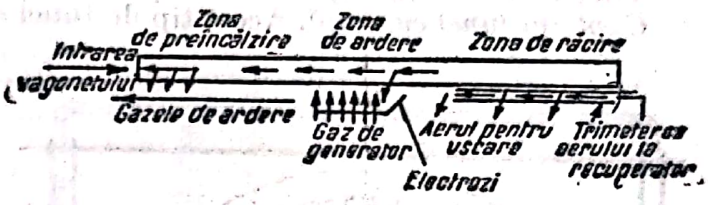


Fig. 16. Schema principială a cuptorului-tunel:
1 — intrarea vagonetelor; *2* — zona de preîncălzire; *3* — zona de ardere; *4* — zona de răcire; *5* — gaze de ardere; *6* — arzătoare; *7* — ejector; *8* — aer cald pentru uscare; *9* — aer rece.

In fig. 17 este redată o secțiune transversală prin cuptorul-tunel.

Lățimea tunelului este de 1—3 m, iar înălțimea liberă deasupra platformei, de 1,1—2,5 m. Pentru uniformitatea temperaturii, este preferabilă o înălțime mică.

Zona de preîncălzire a materialului trebue să aibă o lungime suficientă pentru ca temperatura gazelor care părăsesc cuptorul să nu depășească 300°C. Zona de răcire trebue să asigure o temperatură de ieșire a materialului de cel mult 80°C.

Lungimea vagonetelor nu depășește 3 m, iar viteza de înaintare a vagonetelor este sub 1 m/min.

Incărcarea cărămizilor în vagonet se face cu o desime de 280 bucăți/m³ sau 0,85 t/m³. Volumul ocupat de material trebue să fie de aproximativ 50% din volumul de deasupra platformei.

In cuptoarele-tunel pot fi arși diverși combustibili.

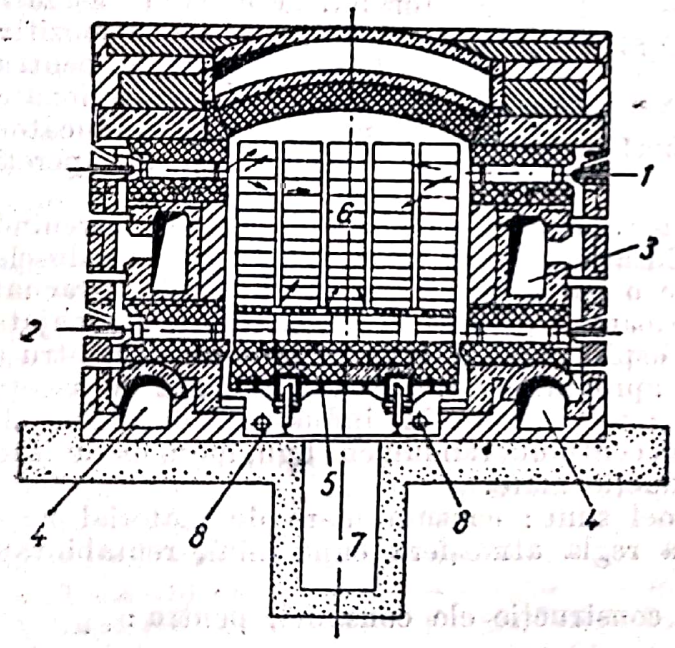


Fig. 17. Secțiune transversală prin cuptorul-tunel:
1 și *2* — injectoare; *3* — canal pentru aer cald; *4* — canal pentru aer rece; *5* — vagonet; *6* — încărcătură; *7* — coridor de vizitare; *8* — țevi de răcire cu apă.

Calculul cuptorului-tunel. Lungimea tunelului se calculează cu relația:

$$L = \frac{Gz}{Ay}, \qquad (14)$$

în care:

L este lungimea cuptorului, în mm;
G — producția cuptorului, în kg/h;
z — durata arderii, în h;
A — secțiunea deasupra platformei, în m²;
y — grad de umplere, în kg/m³ volum de cuptor.

Scanned with OKEN Scanner

Viteza de înaintare a vagonetelor în cuptor, în m/h, este:

$$v = \frac{G}{Ay}. \qquad (15)$$

Viteza gazelor în cuptor se adoptă de 4—5 m/s.

Cuptorul-tunel cu muflă. Acest tip de tunel este folosit la arderea produselor care nu trebue să vină în contact cu gazele de ardere.

In fig. 18 este reprezentat un astfel de tunel.

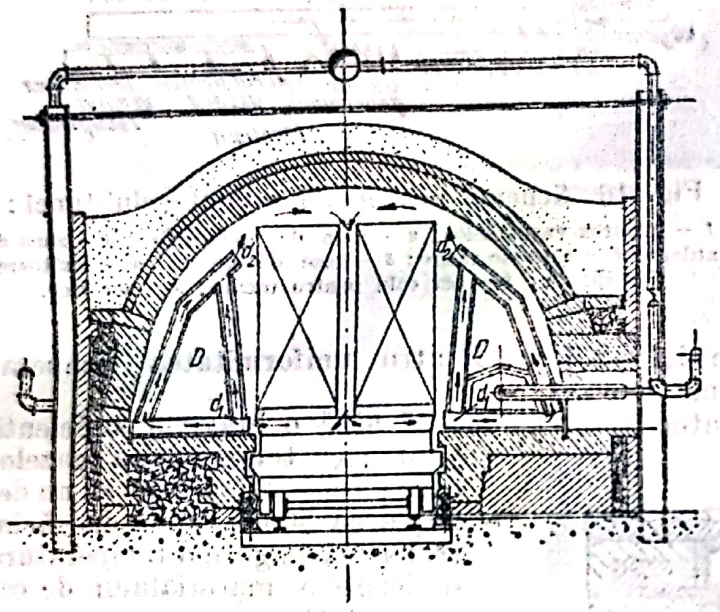


Fig. 18. Secțiune printr'un cuptor-tunel cu muflă.

Arderea se produce în mufele *D*, formate din canale orizontale. Gazele de ardere circulă numai în aceste canale și nu vin în contact cu produsele care se ard. Tuburile care înconjoară spațiile de ardere au secțiunea pătrată. Extremitățile lor, d_1 și d_2, sunt deschise spre interiorul cuptorului. Ele sunt așezate alăturat, cu un dispozitiv de îmbinare laterală, pentru etanșare. Sunt confecționate din material bun conducător de căldură și au pereți subțiri.

Aerul care s'a încălzit în partea inelară a canalelor de ardere, devenind mai ușor, se ridică și iese prin deschizătura superioară d_2; el străbate produsele vertical, de sus în jos, cedându-le o parte din căldură și apoi este evacuat prin deschiderile din partea superioară a platformei vagonetului, amenajată special în acest scop. De aici este aspirat prin d_1 și intră în camere, pentru a reîncepe același circuit, urmărind aproximativ traiectoria indicată de săgeți.

Cuptoarele-tunel sunt foarte mult folosite în industrie, deoarece ele prezintă următoarele avantaje: mers continuu, randament bun, lucru mecanizat, conducerea ușoară a arderii, producție mare.

Desavantajele cuptoarelor-tunel sunt: consum mare de material feros pentru vagonete, greutatea de a regla atmosfera cuptorului, rentabilitate numai pentru producție mare.

In industria materialelor de construcție ele consumă, pentru:

— cărămizi de construcție . . .	300— 400	kcal/kg cărămizi arse
— teracotă	400— 700	kcal/kg
— porțelan moale	2 000— 4 000	kcal/kg
— porțelan tare	5 000—10 000	kcal/kg
— gresie	950— 1 450	kcal/kg
— cărămizi refractare	900— 1 300	kcal/kg.

In industria sticlei, cuptoarele-tunel sunt folosite la „recoacerea" obiectelor suflate sau turnate. Consumul este de 1 000—1 300 kcal/kg sticlă.

In metalurgie sunt folosite la recoacerea laminatelor (consum 550—850 kcal/kg), la tratamentul de maleabilizare a fontei (600—1 200 kcal/kg), etc.

Scanned with OKEN Scanner

Uscătoarele-tunel prezintă aceleași avantaje ca și cuptoarele. Ele folosesc gazele calde dela cuptoarele-tunel și funcționează cu aceleași vagonete ca și cuptoarele.

Cuptoare cu vatră. Aceste cuptoare sunt folosite mai ales la prăjirea minereurilor sulfuroase. Ele pot fi acționate manual (fig. 19) sau mecanic.

Materialul este încărcat pe vatra superioară de uscare. După terminarea uscării, el este împins spre deschiderile centrale, cu ajutorul lopeților speciale care sunt trecute prin ușile din dreptul fiecărei vetre; prin deschiderile centrale, materialul cade pe vatra următoare. De aici, el este tras spre deschiderile periferice ale acestei vetre și ajunge pe a treia vatră, și așa mai departe, până la ultima vatră.

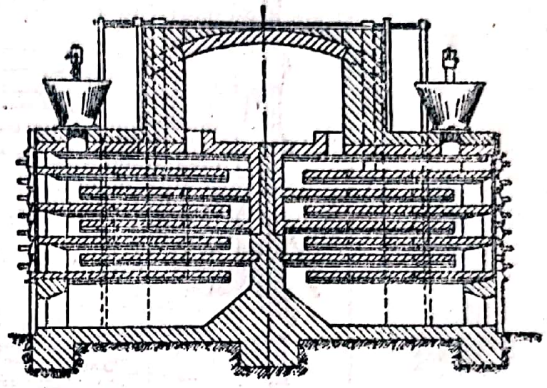


Fig. 19. Cuptor cu mai multe vetre, cu acționare manuală.

La prăjirea piritelor, deoarece reacția de formare a bioxidului de sulf este exotermă, nu este nevoie de combustibil decât pentru amorsarea arderii, adică pentru încălzirea până la aproximativ 400°C. Gazele rezultate sunt colectate la partea superioară, iar „cenușa", sub ultima vatră.

Desavantajul principal constă în acționarea manuală în condiții grele, cum și în diluarea gazelor prin aerul pătruns în timpul deschiderii ușițelor.

Cuptoarele mecanice de prăjire (fig. 20) au 6—12 vetre. Principiul de funcționare este același, cu deosebirea că trecerea materialului de pe o vatră pe alta se face cu ajutorul unor raclete prinse de brațele unui arbore vertical, acționat mecanic.

Arborele este răcit cu apă sau cu aer. Aerul preîncălzit prin răcirea arborelui și a brațelor se folosește la prăjirea piritelor.

Temperatura în aceste cuptoare variază între 400 și 600°C.

Productivitatea cuptorului este de 0,7—1 t minereu/m² de vatră sau, după cantitatea de sulf din bioxidul de sulf produs, de 120—200 kg/m² vatră, în 24 h.

La prăjirea blendei se consumă 1 400—1 800 kcal/kg blendă.

Cuptoare cu flacără. Aceste cuptoare sunt formate dintr'o cameră cu înălțime limitată, cu vatră dreptunghiulară acoperită de o boltă, în care materialul nu umple toată camera de lucru, ci este încărcat pe vatră, fiind în contact direct cu flacările și cu gazele de ardere. Bolta, încălzită la temperatură înaltă, radiază căldură asupra materialului.

Acest tip de cuptoare este folosit în multe industrii.

Cuptorul Martin (fig. 21) este folosit la elaborarea oțelului prin procedeul fontă-minereu sau fontă-fier vechi. El este compus dintr'un bazin căptușit cu cărămizi refractare acide sau bazice, în care se introduce încărcătura. Sub vatră este o placă metalică continuă, care împiedică eventuale străpungeri ale metalului lichid Incălzirea cuptorului se face cu combustibil lichid sau gazos (gaz de gazogen, gaz metan). Gazele combustibile nu trebue să conțină sulf. Preîncălzirea gazelor combustibile și a aerului se face cu camere regeneratoare.

Temperatura realizată în aceste cuptoare este de 1 600 — 1 700°C.

Cuptoarele Martin moderne dau o producție de 150—250 t oțel la o șarjă.

In uzinele sovietice, productivitatea cuptoarelor Martin de mari dimensiuni este de 6—8 t oțel/m² de vatră în 24 ore, iar a celor mici de 5—6 t/m². Topitorii stahanoviști au realizat o productivitate de 10—12 t/m² în 24 ore.

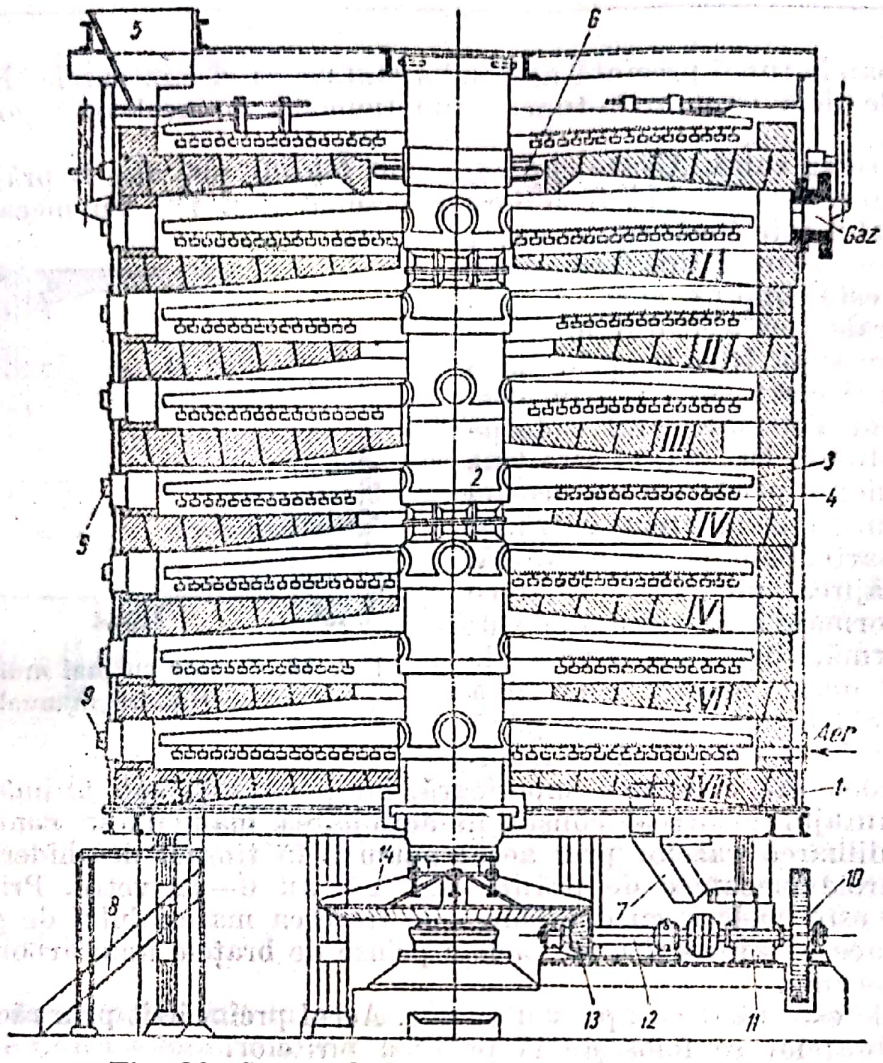


Fig. 20. Cuptorul de prăjire sovietic B.H.Z. :

I-VII — platforme de lucru; *1* — mantaua cuptorului; *2* — arbore; *3* — braţ; *4* — dinţii braţului; *5* — buncăr; *6* — alimentator; *7* — jghiab de scurgere pentru descărcarea cenuşei în vagonet; *8* — jghiab de scurgere pentru descărcarea cenuşei pe transportor; *9* — fereastră de observaţie; *10* — roată de acţionare; *11* — dispozitiv de reducţie; *12* — arbore de transmisie; *13* roată dinţată mică; *14* — roată dinţată mare.

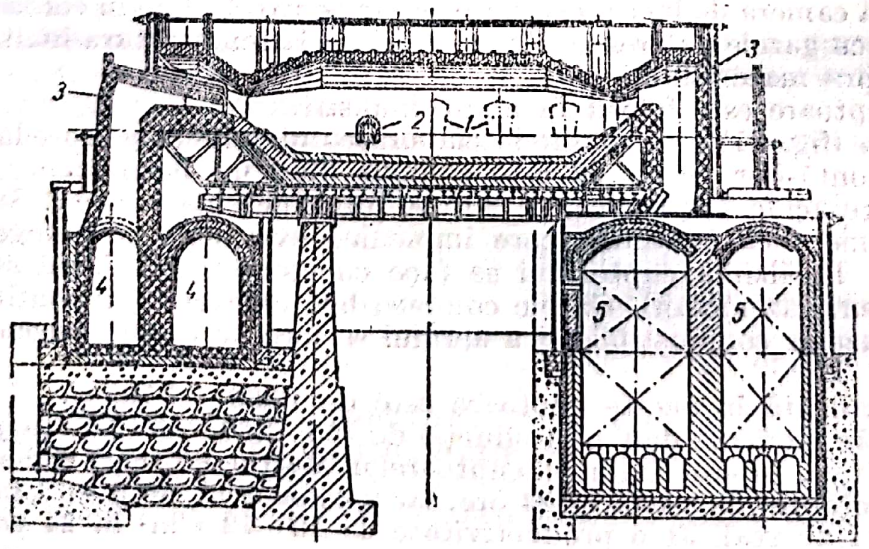


Fig. 21. Cuptor Martin :

1 — uşă de încărcare; *2* — uşă de golire a materialului topit; *3* — arzătoare; *4* — canale de evacuare a sgurii; *5* — regeneratoare.

În tabela 6 este redat bilanțul termic pentru topire, în cuptoare Martin.

Tabela 6

Bilanțul termic pentru topire în cuptorul Martin

Specificații	kcal/kg metal în lingouri	%
Aport de căldură		
Arderea combustibilului	1 240	49,6
Căldura gazului	422	16,9
Căldura aerului	485	19,5
Reacții chimice	256	10,2
Căldură prin fonta topită	96	3,8
Total	2 499	100,0
Consum de căldură		
Căldură în oțelul topit	362	14,5
Căldură în sgura topită	75	3,0
Căldura absorbită de reacții extreme	112	4,5
Căldura luată de gazele calde	1 366	54,6
Căldura luată de apa de răcire	100	4,0
Pierderi în mediul înconjurător	484	19,4
Total	2 499	100,0

Înălțimea spațiului de elaborare, când se cunosc dimensiunile vetrei, se stabilește ținând seamă de viteza optimă a gazelor, care trebue să fie mai mică decât viteza flacării, dată în tabela 7.

Tabela 7

Viteza maximă admisibilă a flacării

Felul combustibilului	Viteza maximă a flacării în amestecul de combustibil și aer, în m/s
Cărbune pulverizat	
30% substanțe volatile, 5% cenușă	13,5
30% substanțe volatile, 15% cenușă	11,3
30% substanțe volatile, 30% cenușă	8,5
20% substanțe volatile, 5% cenușă	7,0
15% substanțe volatile, 5% cenușă	4,3
Păcură	12
Gaze:	
Gaz de gazogen	9
Gaz natural	12
Gaz de iluminat și de cocs	15

Cuptoarele cu vană sunt folosite pe scară mare la topirea sticlei. Ele pot fi cu funcţionare periodică (fig. 22) sau cu funcţionare continuă.

Vana, de formă dreptunghiulară, se încarcă cu amestecul de materii prime. Incălzirea se face până la topire, afinare şi, apoi, temperare, după care sticla obţinută se prelucrează. Când vana s'a golit, se reîncepe seria de operaţii. Arderea se face cu aer încălzit în regeneratoare.

Temperatura realizată este de 1 420 — 1 450°C şi depinde de compoziţia masei topite.

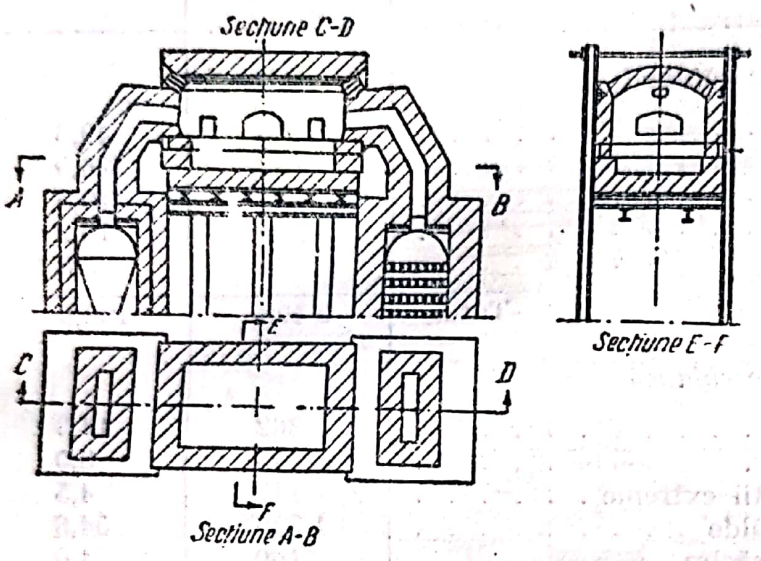


Fig. 22. Cuptor cu vană periodic, pentru sticlă.

Adâncimea cuvei este de 400—700 mm.

Incălzirea şi degazeificarea se fac în 30—40 h, iar prelucrarea, în 7 h.

In cuptoarele cu funcţionare continuă (fig. 23), amestecul de materii prime se încarcă pe la un capăt şi înaintează spre capătul opus, pe măsură ce se încălzeşte. In cuptor se stabilesc zone de încălzire, de limpezire, de temperare şi de lucru.

După zona de limpezire (după ultimul arzător în funcţiune) este aşezat un plutitor de material refractar, care face ca sticla topită să treacă fără bule, între plutitor şi fundul vanei, oprind părţile netopite sau care conţin bule. In masa de sticlă se nasc curenţi care provoacă uzura materialului refractar. Adâncimea maximă a masei de sticlă este de 1,5 m. Raportul dintre lungimea şi lăţimea vanei este 2,5—3,5.

Arderea se face cu ajutorul unor arzătoare dispuse astfel, încât flacăra să fie dirijată pe suprafaţa sticlei topite. In fig. 24 se dau scheme de circulaţie a gazelor în cuptorul de sticlă. Inaintea camerei de lucru, adâncimea stratului de sticlă topită este micşorată pentru uniformizarea compoziţiei şi pentru evitarea curenţilor de adâncime, mai ales la sticlele prelucrate mecanic. Pereţii cuptorului sunt răciţi, pentru evitarea uzurii.

Tabela 8 cuprinde o parte din indicii tehnici ai cuptorului pentru sticlă.

Tabela 8

Solicitarea termică şi producţia specifică a cuptoarelor pentru sticlă suflată

Incărcarea termică a vetrei ... mii kcal/m²·h	75	100	1500	200
Capacitatea de topire . . . . . kg/m²·h	14	22	40	57
Consum de căldură . . . kcal/kg sticlă	5 400	4 500	3 750	3 500

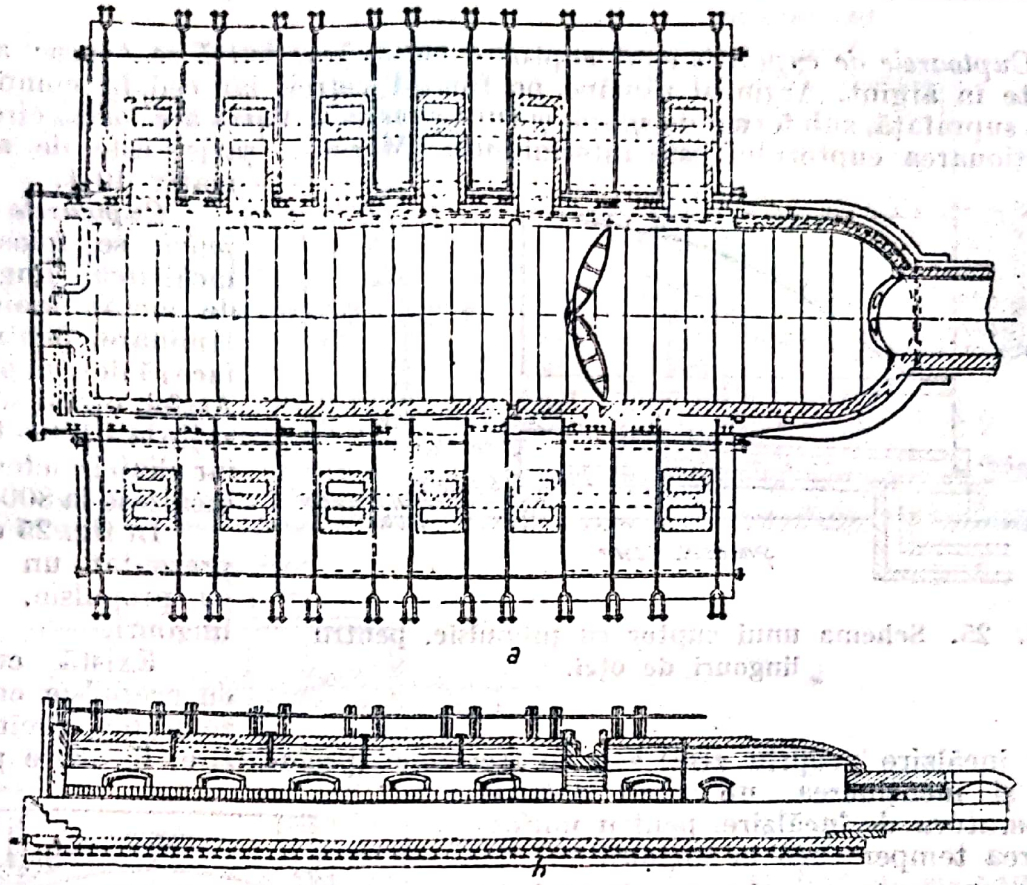


Fig. 23. Cuptor cu vană, pentru sticlă prelucrată mecanic.

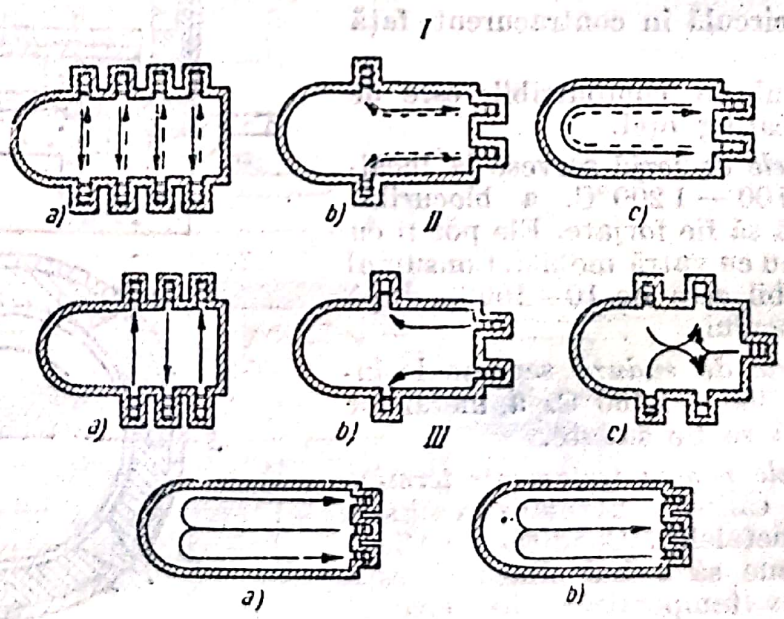


Fig. 24. Scheme de circulaţie a gazelor în cuptorul de sticlă :

I — Cuptoare vană regenerative ; *a* — cu flacără transversală ; *b* — cu flacără longitudinală ; *c* — cu flacără în formă de potcoavă. *II* — Cuptoare vană recuperative ; *a* — cu flacără transversală ; *b* — cu flacără longitudinală ; *c* — cu mişcare combinată a gazelor. *III* — Cuptoare cu flacără în formă de potcoavă.

Scanned with OKEN Scanner

Cuptoarele de cupelație sunt cuptoare pe a căror vatră se topesc aliajele bogate în argint. Argintul rămâne pe fundul vetrei, iar ceilalți componenți ies la suprafață, sub formă de sgură, și sunt evacuați. Vatra are formă circulară. Funcționarea cuptorului este intermitentă. Mărimea șarjei este de aproximativ 10 t.

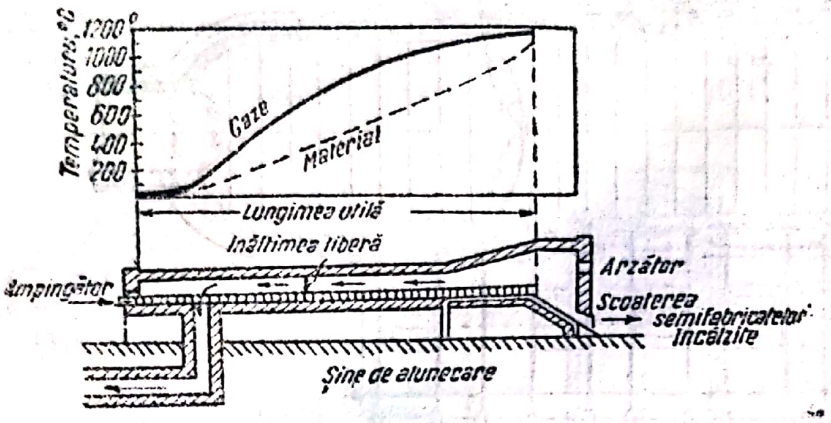


Fig. 25. Schema unui cuptor cu propulsie, pentru lingouri de oțel.

Cuptoarele cu propulsie se folosesc la încălzirea lingourilor de metal, înainte de laminare, pentru a le face să devină plastice. Astfel, oțelul se încălzește la 1 100—1 200°C, iar aliajele neferoase se încălzesc la 800-950°C.

In fig. 25 este reprezentat un cuptor cu propulsie, pentru lingouri.

Există cuptoare cu propulsie cu două zone (de preîncălzire și de încălzire propriu zisă) sau cu trei zone (preîncălzire, încălzire propriu zisă și menținerea, un timp dat, la temperatura de încălzire, pentru uniformizarea temperaturii în lingou).

Arzătoarele se dispun frontal și lateral.

Gazele circulă în contracurent față de material.

Consumul de combustibil este de 400—700 kcal/kg oțel.

Cuptoarele de forjă servesc la încălzirea, la 1 100 — 1 200°C, a blocurilor care urmează să fie forjate. Ele pot fi cu vatră fixă sau cu vatră mobilă. Consumul de combustibil este de 10—100%, după grosimea blocului.

Cuptoarele de sudură servesc la încălzirea, la 1 350 — 1 450°C, a metalelor care urmează să fie sudate.

Cuptoarele pentru tratamente termice servesc la călirea, normalizarea sau recoacerea metalelor. Condiția esențială pe care trebue să o îndeplinească este uniformitatea temperaturii în spațiul cuptorului. Pentru piese lungi se folosesc cuptoare cu vatră mobilă (fig. 27).

Pentru încălzirea uniformă a pieselor complicate se folosesc cuptoare cu vatră rotativă (fig. 26).

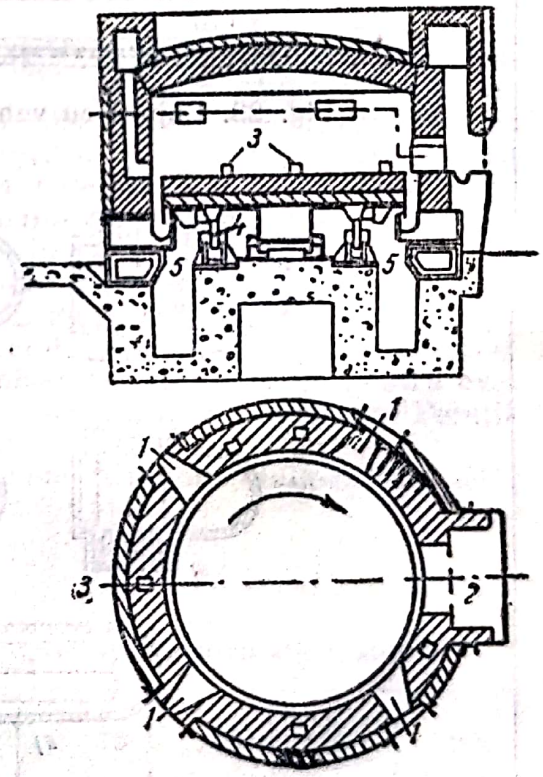


Fig. 26. Cuptor cu vatră rotativă: 1 — arzătoare; 2 — gură pentru introducerea materialului; 3 — guri de ieșire a produselor de ardere; 4 — role de sprijin; 5 — dispozitiv de etanșare.

Cuptoarele adânci (fig. 28) se folosesc la încălzirea blocurilor mai mari decât 3 t.

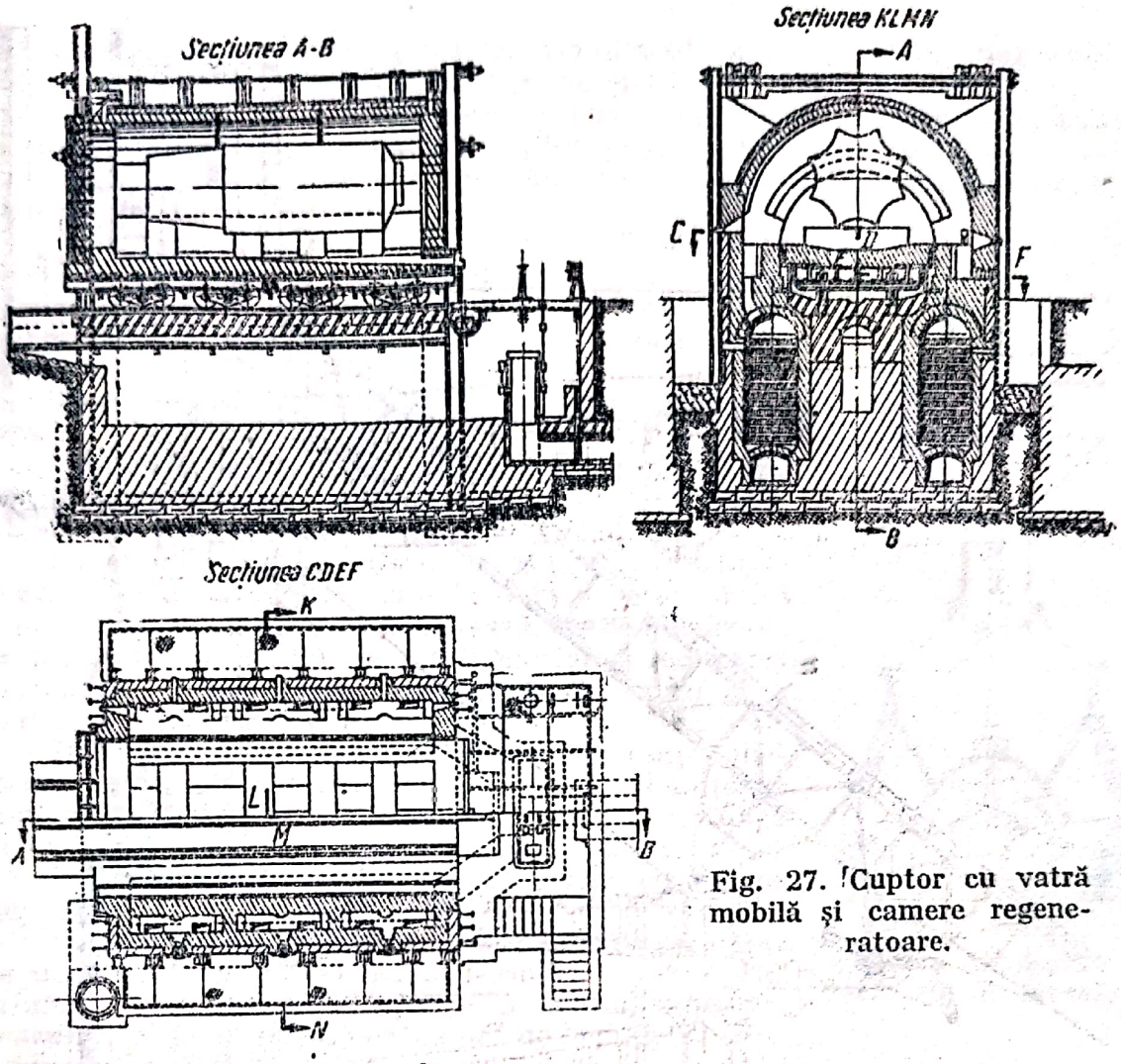


Fig. 27. Cuptor cu vatră mobilă și camere regeneratoare.

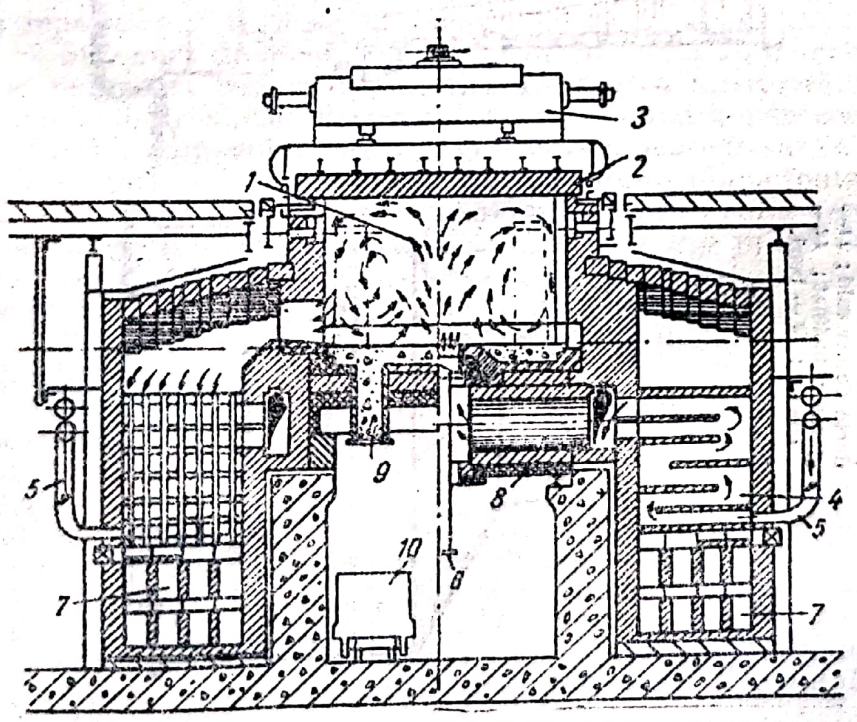
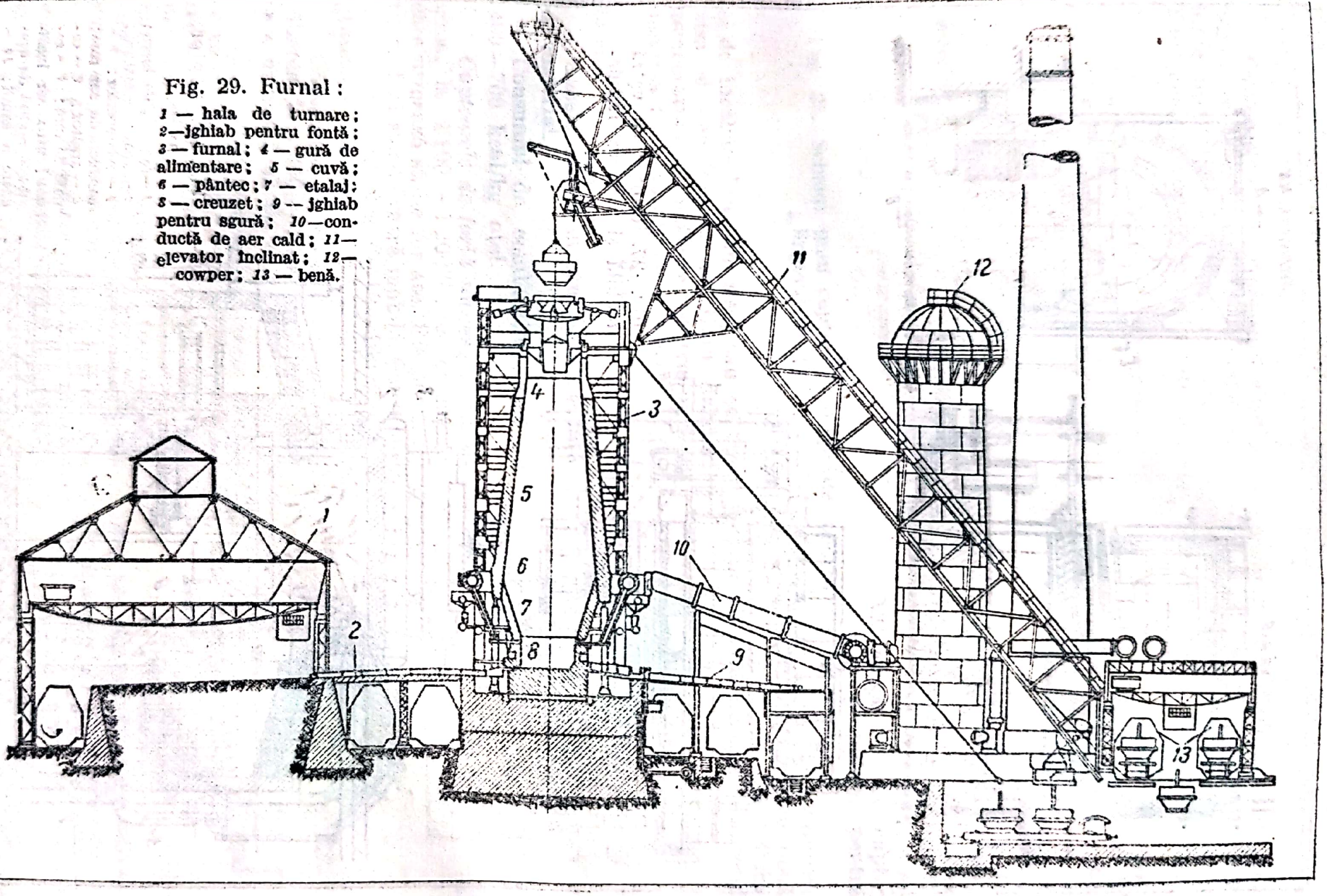


Fig. 28. Cuptor adânc:
1 — camera de lucru; *2* — capac; *3* — macara; *4* — recuperator; *5* — conductă de aer rece; *6* — arzător; *7* — canale de tum; *8* — canal pentru aer încălzit; *9* — gură de evacuare a sgurii; *10* — vagonet.

Scanned with OKEN Scanner

Fig. 29. Furnal:

1 — hala de turnare; *2* — jghiab pentru fontă; *3* — furnal; *4* — gură de alimentare; *5* — cuvă; *6* — pântec; *7* — etalaj; *8* — creuzet; *9* — jghiab pentru sgură; *10* — conductă de aer cald; *11* — elevator înclinat; *12* — cowper; *13* — benă.



Scanned with OKEN Scanner

Cuptoarele adânci prezintă avantajul unei încălziri uniforme, al încărcării ușoare a lingourilor și al unei pierderi mici de căldură.

Cuptoare cu cuvă. Cuptoarele cu cuvă sunt foarte răspândite în industrie și reprezintă tipul principal de cuptor pentru obținerea fontei și a varului.

Acest tip de cuptor este vertical, cu secțiune circulară sau eliptică, și are dimensiuni foarte variate.

Alimentarea cu material, combustibil și aer trebue făcută astfel, încât diferitele zone care se stabilesc în cuptor să se mențină la un nivel constant; rezultă de aici că viteza de înaintare a materialului trebue să fie aceeași cu viteza de transmitere a căldurii.

Tipurile mai importante de cuptoare cu cuvă sunt:

Furnalele pentru producerea fontei (fig. 29). Acestea sunt cuptoare cu cuvă în care se efectuează reducerea și topirea minereurilor de fier.

Minereurile, amestecate cu cocs sau cu mangal și cu adausuri fondante, sunt introduse pe la partea superioară; pe măsură ce înaintează, ele se încălzesc; se produce descompunerea carbonaților și reducerea oxizilor, și apoi topirea, cu separarea sgurii și a fontei.

Înălțimea furnalului depinde de rezistența mecanică a combustibilului: dacă se întrebuințează mangal, înălțimea cuvei poate atinge 18 m, iar dacă se întrebuințează cocs, ea poate ajunge la 27 m.

Încărcarea se face cu un dispozitiv cu clopot (fig. 30).

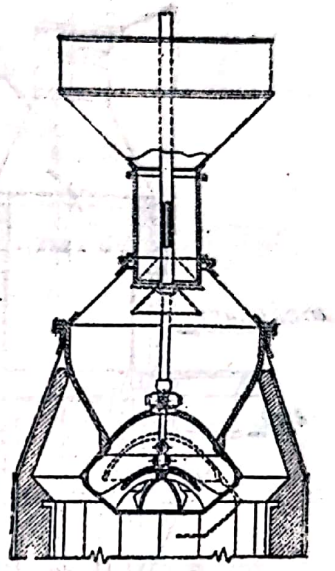


Fig. 30. Dispozitiv de încărcare a furnalului.

Încărcătura se introduce prin pâlnia superioară, de unde este lăsată să cadă periodic, cu ajutorul primului clopot, și astfel ajunge în spațiul mijlociu, deasupra celui de al doilea clopot de închidere, care o repartizează uniform în furnal.

Sub gura de încărcare este cuva, în formă de trunchi de con. In cuvă are loc reducerea minereului de fier. La partea inferioară, cuva se termină cu o parte cilindrică, cu diametrul maxim, numită pântece. Urmează, mai jos, etalajul în formă de trunchi de con cu baza mare în sus; apoi creuzetul, a cărui parte inferioară se numește bazin și în care se adună fonta; în partea superioară a creuzetului sunt gurile de vânt, prin care se suflă aerul cald (500 — 800°C) necesar arderii combustibilului. Fonta se scurge printr'un orificiu la 250—500 mm dela fund, iar sgura este evacuată prin găuri, la partea superioară a creuzetului, la o distanță de 1,4—2 m de gurile de scurgere a fontei.

Raportul obișnuit între înălțimea și diametrul furnalului este $h/d = 4$ (pentru furnalele cu volum mijlociu).

La cuptoarele cu cărbune de lemn, diametrul pântecelui este de 3—4,5 m; la cuptoarele la care se întrebuințează cocs, diametrul pântecelui atinge 9,5 m. La furnalele mari din U.R.S.S., diametrul creuzetului este de 7—8 m. Constructorii sovietici au adoptat dimensiuni mari pentru gura de încărcare (6—6,5 m), ceeace a redus cantitatea de praf antrenat din furnal.

Unghiul de înclinare al cuvei, pentru materiale în pulbere, nu depășește 85—83°30′. Pentru minereu în bucăți mari și pentru cocs rezistent, unghiul de înclinare al cuvei poate fi mărit până la 86—87°.

Volumul util al furnalului este volumul ocupat de materialele de topit și de produsul topirii și constitue caracteristica furnalului.

El se determină cu formula (M. A. Pavlov):

$$V = md^2h, \qquad (16)$$

în care:

d este diametrul pântecelui, în m;
h — înălțimea utilă a furnalului, în m;
m — coeficient care variază între 0,52 și 0,54.

Furnalele mari, moderne, au un volum util mai mare decât 800 m³.

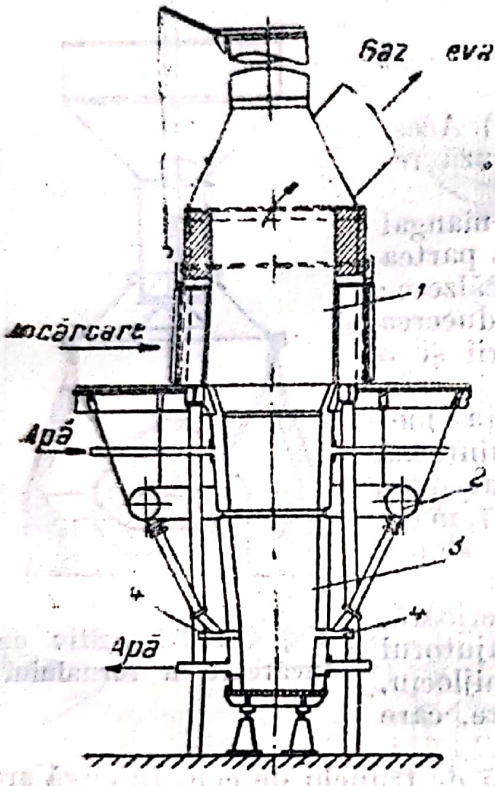


Fig. 31. Cuptor water-jacket:
1 — cuvă; 2 — conductă de aer; 3 — creuzet; 4 — gură de vânt.

Vatra are grosimea de 3,5—4 m, pentru a rezista la coroziunea puternică sub acțiunea fontei topite.

In creuzet, temperatura atinge 1 600—1 800°C.

Pereții creuzetului sunt răciți cu pene, prin care circulă apă, sau cu chesoane verticale de răcire.

Cantitatea de apă de răcire necesară pentru un furnal cu producția de 600 t/24 h este de aproximativ 10 m³/min.

Productivitatea unui furnal este de 1,05—1,25 t/m³ volum util de furnal în 24 h. Furnaliștii stahanoviști au obținut 1,5 t/m³ în 24 h.

Consumul de combustibil este de 0,75—1,1 t cocs pentru o tonă de fontă.

Cuptoarele water-jacket (fig. 31), folosite pe scară mare în metalurgia metalelor neferoase, au secțiunea dreptunghiulară sau rotundă.

Amestecul care urmează să fie topit se încarcă prin gurile *1*. Deasupra gurii de încărcare este un coș, căptușit în interior cu material refractar; gazele se evacuează pe la partea superioară a coșului. Pereții cuptorului sunt formați din chesoane cu pereții de 10—12 mm grosime, în interiorul cărora circulă apa. Chesoanele sunt îmbinate cu buloane și sunt etanșate cu asbest. Sgura care se formează în cuptor, la topirea matei, se lipește de chesoanele reci și le protejează contra acțiunii masei topite, astfel încât nu mai este nevoie de căptușeală. La fiecare cheson sunt montate câte 2—3 guri de vânt, la o distanță de 800—1 000 mm dela fund.

Lățimea cuptoarelor moderne de acest tip este de 1,2—1,4 m. Cele rotunde au diametrul de 1,0—1,2 m. Înălțimea variază între 3 și 6 m. In funcție de producție, lungimea poate ajunge până la 26 m.

In cuptorul pentru cupru, temperatura este de 1 200°C. Presiunea aerului suflat este de 130—200 mm col. Hg.

Combustibilii întrebuințați la cuptoarele pentru cupru sunt cocsul (consum 4—10% din greutatea șarjei), mangalul sau antracitul (consum 1,6—1,8% din greutatea șarjei).

La cuptoarele pentru plumb, consumul de cocs este de 10—12%.

Producția specifică este de 60—70 t/zi și pe metrul pătrat de secțiune de cuptor, la nivelul gurilor de vânt.

Cubilourile (fig. 32) reprezintă agregatul principal din turnătorie. Ele sunt cuptoare-cuvă rotunde, compuse dintr'o manta cilindrică de oțel, căptușită cu material refractar.

Clasificarea și terminologia cubilourilor se găsesc în STAS 2839-51, unde se dau și dimensiunile pentru cubilouri cu o producție între 1,5 și 12 t/h.

Funcționarea cubiloului este asemănătoare cu a cuptorului înalt.

Incărcarea se face pe la partea superioară. Aerul necesar arderii se trimite cu un ventilator, prin intermediul unei conducte inelare. Fonta și sgura topite în cubilon se scurg deobicei într'uu avantcreuzet unde se adună și de unde fonta este luată pentru turnare.

Combustibilul obișnuit pentru cubilouri este cocsul; consumul este S—11% din greutatea fontei.

Vatra cubiloului se bătătorește din pământ așezat pe un fund metalic, compus din două semicercuri rabatabile. După terminarea topirii, semicercurile se desfac și cocsul nears cade la pământ, unde este stins cu apă.

Pentru îndepărtarea produselor de ardere, deasupra cubiloului se instalează un coș metalic, căptușit cu cărămizi refrectoare. Capătul acestui coș este prevăzut cu un stingător de scântei, deoarece gazele evacuate din cubilou rețin multe scântei. Stingătnrul poate fi o cameră cu o secțiune mai mare decât coșul, în care se depun particulele incandescente mai mari.

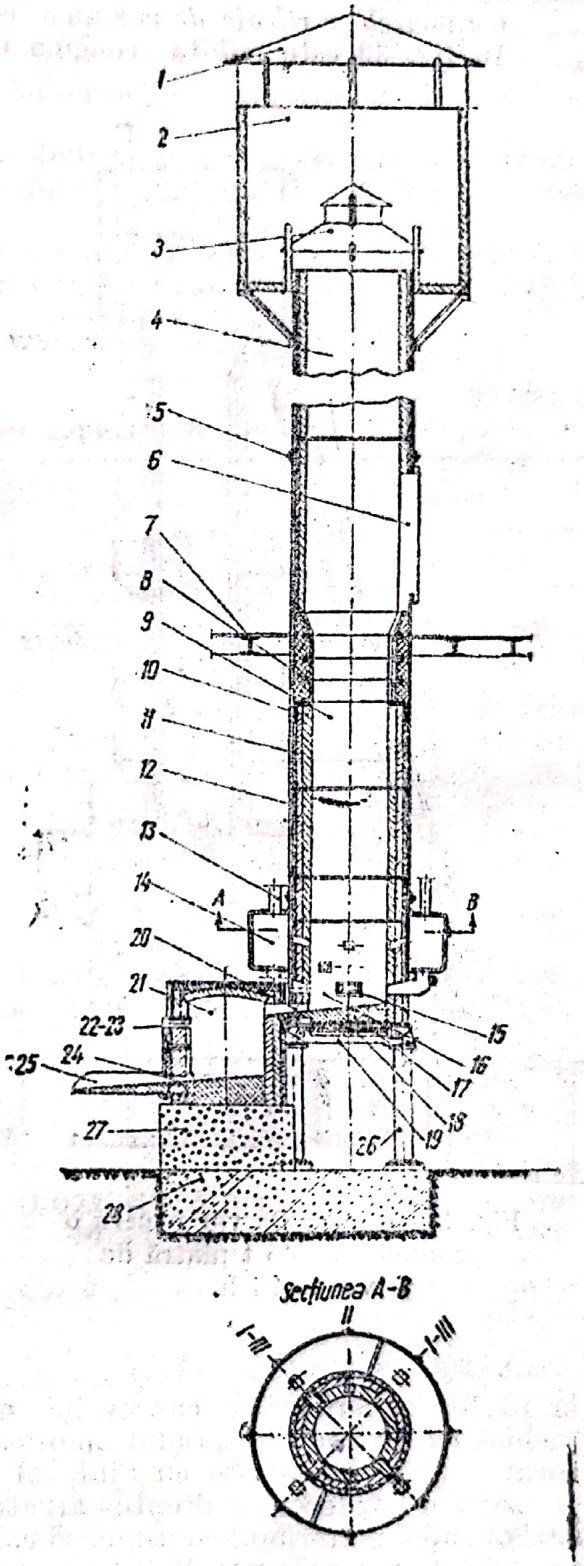


Fig. 32. Cubilou:

1—con de protecție; *2*—protector de cenușă; *3*—parascântei; *4*—coș; *5*—centură; *6*—gură de încărcare; *7*—platformă de încărcare; *8*—segmenți de protecție; *9*—cuvă; *10*—căptușeală refractară; *11*—strat de dilatare; *12*—manta metalică; *13*—conductă de aer; *14*—cutie de aer; *15*—gură de aer; *16*—creuzet; *17*—vatră; *18*—placă de fund; *19*—dispozitiv de închidere; *20*—canal de legătură; *21*—antecreuzet; *22*—vizor; *23*—ușă de observare; *24*—gură de scurgere pentru fontă; *25*—jgheab pentru scurgerea fontei; *26*—picior de susținere; *27*—soclul antecreuzetului; *28*—fundația de beton a cubiloului.

Viteza în conductele de insuflare a aerului este de 10—15 m/s. Cantitatea de aer insuflat se reglează prin registrele cu care sunt prevăzute gurile de vânt.

Cuptoarele verticale de var au o construcție asemănătoare cu a furnalului. In fig. 33 este redată schema unui cuptor de var. Calcarul este ridicat

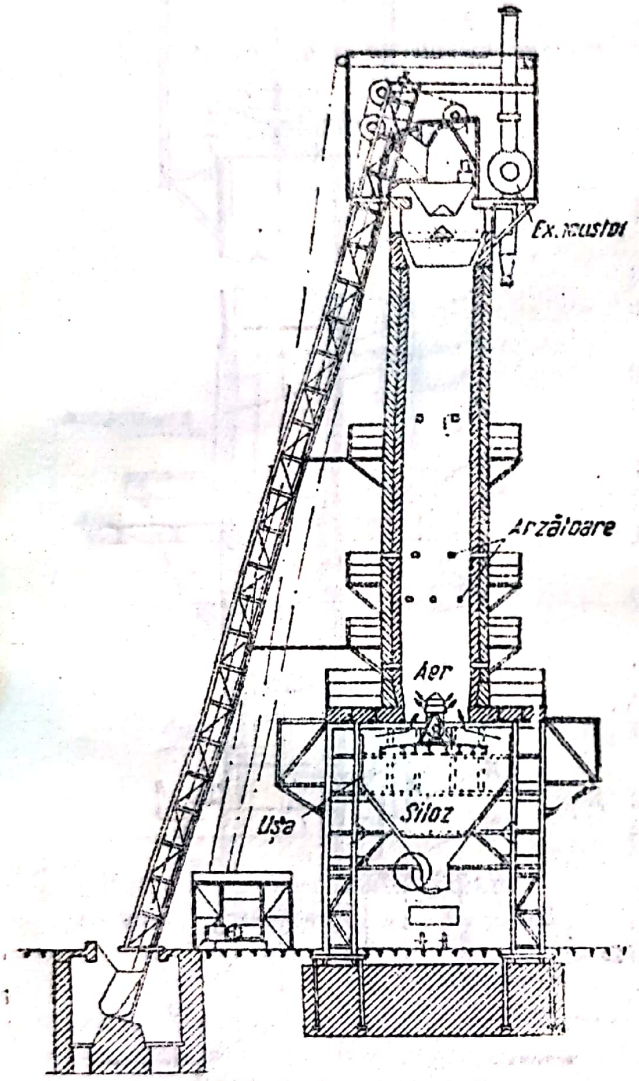


Fig. 33. Cuptor de var pentru o producție de 45 t piatră de var în 24 h.

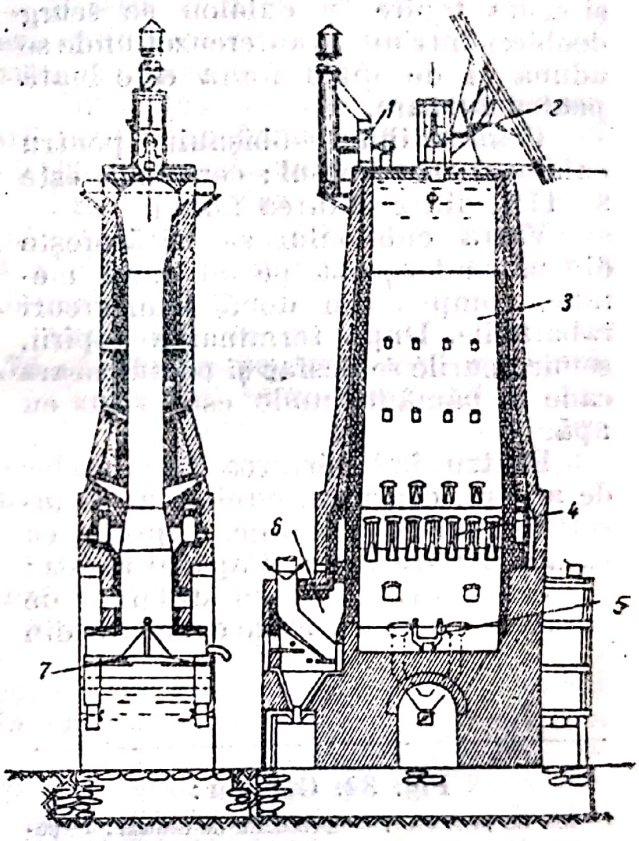


Fig. 34. Cuptor pentru var, cu semigaz : *1* — ventilator pentru tiraj ; *2* — dispozitiv de încărcare ; *3* — cuvă ; *4* — guri pentru semigaz ; *5* — aer secundar ; *6* — focar ; *7* — grătar de golire.

la partea superioară a cuptorului, unde este vărsat în gura de alimentare închisă cu un con. Materialul înaintează treptat spre partea inferioară a cuptorului, preîncălzindu-se cu ajutorul căldurii luate dela produsele de ardere. In zona de ardere, în dreptul arzătoarelor, are loc degajarea bioxidului de carbon, apoi materialul continuă să coboare, răcindu-se cu aerul necesar arderii, ce străbate masa de var. Varul este evacuat cu ajutorul grătarului mobil și este trecut în silozul de sub cuptor. Gazele de ardere sunt evacuate cu ajutorul unui exhaustor sau prin tiraj natural.

Secţiunea cuptoarelor verticale de var trebue să fie aleasă astfel, încât să asigure o ardere uniformă a materialului şi să evite lipirea acestuia de pereţi. La cuptoarele la care se întrebuinţează drept combustibil gazele naturale cu mare putere calorifică, acestea se diluează cu gaze provenite din partea superioară a cuptorului (recirculaţie de gaze). Astfel se măreşte cantitatea de gaze care trec prin cuptor şi se îmbunătăţeşte transmiterea de căldură, evitându-se supraîncălzirile locale.

Pentru arderea varului se pot întrebuinţa cocs (amesteca cu calcar). gaze naturale, cărbuni inferiori arşi în focare pentru semigaz (fig. 34) sau păcură.

Înălţimea cuptorului este în funcţie de natura calcarului. Calcarele moi nu pot fi arse în cuptoare înalte, deoarece se fărâmă şi îngreuiază tirajul.

In tabela 9 se dau caracteristicele unor cuptoare de var.

Tabela 9

Caracteristicele unor cuptoare de var

Încălzirea. Combustibil. Putere calorifică inferioară; în kcal/kg, respectiv, în kcal/m³N	Material amestecat cu combustibil			Focar cu semigaz	Focar cu gaz		
	cocs fărâmat	cocs 40 mm[1] 6 540	cocs 12-30 mm 6 220		gaz de generator 7 000	gaz de furnal[2] 885	gaz de furnal[2] 890
Înălţimea cuptorului ... m	20	16	18	16,5	25	17	22,6
Diametrul cuptorului ... m	3)	2,5	3,9	3	3	4)	5)
Secţiunea cuptorului ... m²	13,2	4,9	11,6	7	11,6	3,67	15,7
Volumul cuptorului ... m³	265	80	210	115	290	47	—
Producţia de var, . . t/24 h	100	51	80	30	75—100	27	100
Productivitatea specifică (pe suprafaţă de cuptor) kg/m²·h	315	430	287	180	270—360	306	250
(pe volum de cuptor) kg/m³·h	15,7	26,5	16,0	11	14	24	—
Combustibil întrebuinţat, ... m³N/t	—	—	—	—	—	1 075	1 200
Combustibil întrebuinţat, greutate . . . . . %	21	19,5	17,2	22	14,5	—	—
Consum specific . . kcal/kg (teoretic 760 kcal/kg)	1 400	1 300	1 075	1 150	1 050	965	1 080
Randament . . . . . %	54	58,5	70	66	73	79	67

1) Presiunea, 150 mm col. apă.
2) Gaz de furnal înalt, fără preîncălzire. Presiunea, 80 mm col. apă. Depresiunea de absorbţie.
3) Secţiune dreptunghiulară.
4) Inferior 2,16 m; superior 1,86 m.
5) Zona de ardere 6 m, cu miez de 4 m diametru.

In *cuptoarele de var hidraulic*, temperatura de lucru atinge 1 250°C. Pentru golire se folosesc grătare asemănătoare cu cele pentru cuptoarele verticale de ciment, deoarece este necesară dislocarea masei de var.

Consumul de combustibil este de 1 200—1 500 kcal/kg var, când calcarul se amestecă cu combustibilul, sau de 1 400—1 800 kcal/kg, când cuptorul are focar exterior.

Cuptoare pentru dolomită. La arderea dolomitei și a magnezitei se folosesc cuptoare verticale (fig. 35), în care temperatura de ardere este ridicată dela 1 000 la 1 400°C; temperatura de sinterizare poate atinge, uneori, 1 800°C.

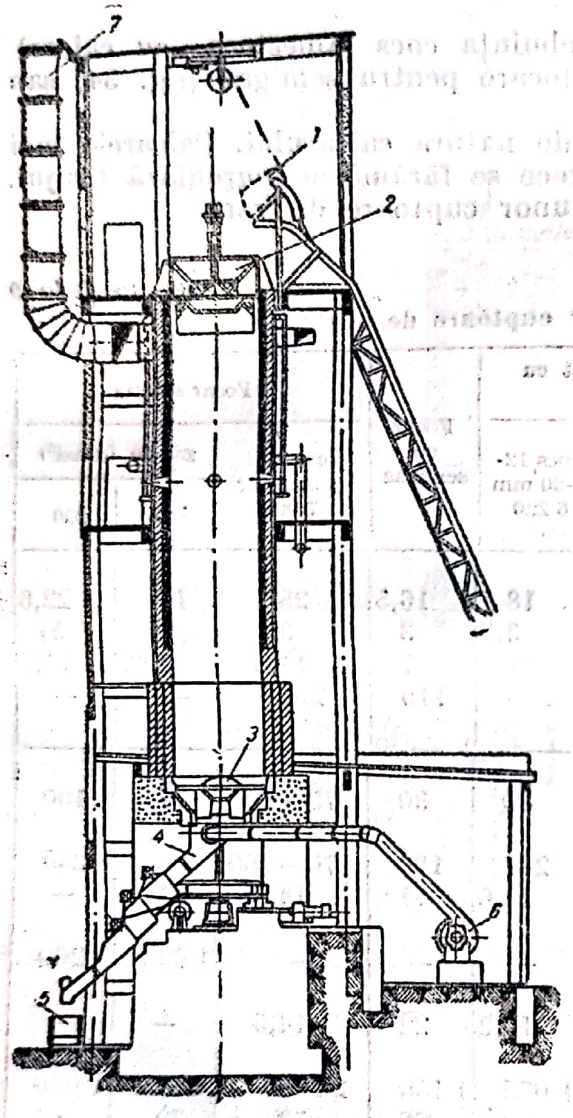


Fig. 35. Cuptor pentru arderea dolomitei:

1 — schip; *2* — dispozitiv de încărcare; *3* — grătar de golire; *4* — tub înclinat pentru golire; *5* — vagonet de transport; *6* — ventilator; *7* — coș.

Presiunea aerului suflat în arzătoare este de 50—150 mm col. apă.

Consumul de combustibil este de 2 000—3 000 kcal/kg dolomită sinterizată.

Căldura necesară pentru procesul de ardere reprezintă circa 55,0%, iar pierderile la coș, circa 34% din căldura totală introdusă prin combustibil. Pierderile prin radiație și convecție se ridică la 8%.

Cuptoare verticale pentru ipsos. La fabricarea, din gips ars, a ipsosului de pardoseală, temperatura de lucru este de 900°C. In acest caz, consumul este de 1 300—1 600 kcal/kg ipsos. Pentru ipsosul de stucatură, aceste cuptoare nu dau rezultate bune, deoarece produsele sunt arse neuniform.

In tabela 10 se găsesc date în legătură cu funcționarea cuptoarelor verticale.

Cuptoare verticale pentru ciment. La fabricarea cimentului se folosesc, deasemenea, cuptoare verticale, în care materia primă este brichetată.

Cuptoarele verticale de klinker consumă 1 000—1 200 kcal/kg.

Golirea cuptoarelor de klinker se face cu grătare speciale, care rup bucăți din masa de klinker sinterizat.

In tabela 11 sunt date caracteristicele unor cuptoare verticale pentru ciment.

Cuptoare cu mufă. Cuptoarele cu mufă (fig. 36) sunt folosite în cazul când materialul nu trebue să vină în contact cu produsele arderii, sau când încălzirea trebue făcută într'o anumită atmosferă (oxidantă, reducătoare, neutră).

In metalurgie, cuptoarele cu mufă se folosesc, în special, pentru tratamente termice. Mufa are pereții buni conducători de căldură, fiind încălzită, din exterior, de flacări sau de produse de ardere.

Cuptoarele de pâine încălzite cu abur, sunt alcătuite dintr'o serie de compartimente încălzite cu țevi înclinate, umplute circa 2/5 cu apă, a căror parte inferioară pătrunde într'un focar. Prin încălzire, apa din țevi se evaporă și trece în partea superioară, unde se condensează, cedând căldura de conden-

Tabela 10

Date cu privire la cuptoarele verticale pentru diferite materiale

Specificații	Materialul ars				
	Gips	Var		Șamotă	Magnezită
Felul arderii	Gaze	Semigaz	Amestecat	Gaze	Păcură
Temperatura medie, de ardere, . . °C	500	1 100	1 200	1 200	1 600
Adâncimea cuvei cuptorului, . . . m	8,1	14,0	14,0	13,1	11,6
Diametrul mediu (interior), ... m	—	2,3	2,5	—	1,85
Volumul cuptorului, ... m^3	16,5	53,0	68,7	40,0	19,5
Puterea calorifică a combustibilului, kcal/kg, respectiv kcal/m^3	2 200	2 724	6 400	995	9 500
Umiditatea inițială a materialului . %	2,0	10,0	2,0	21,3	1,0
Temperatura materialului la ieșirea din cuptor . . . . . °C	300	100	100	60	800
Excesul de aer în cuptor	3,0-5,0	1,3	1,2	—	—
Productivitatea medie orară, . . . kg/h	1 960	750	2 080	900	810
Productivitatea specifică medie, kg/m^3 24 h	2 860	340	730	540	1 000
Consum specific de căldură, . . , kcal/kg	420	1 300	1 050	1 008	1 397

Tabela 11

Caracteristicele unor cuptoare verticale de ciment

Diametrul cuptorului în zona de sinterizare . . . . . m	2,3	2,6	2,9	3,2	3,5
Diametrul grătarului . . . . . m	2,3	2,6	2,9	3,2	3,5
Înălțimea cuptorului deasupra grătarului, m	11,0	12,0	13,5	15,0	17,0
Producția medie . . . . . t/24 h	37	65	85	110	145
Consum specific de căldură, kcal/kg klinker	1 150	1 100	1 050	1 050	1 050
Puterea motorului grătarului . . . CP	4	5	6	8	10
Puterea motorului ventilatorului . . CP	20	30	45	65	90

Scanned with OKEN Scanner

sare în spaţiul de lucru al cuptorului ; ea curge înapoi, în partea din focar a ţevii, unde se încălzeşte din nou până la evaporare.

In fig. 37 este reprezentată o secţiune printr'un astfel de cuptor de pâine.

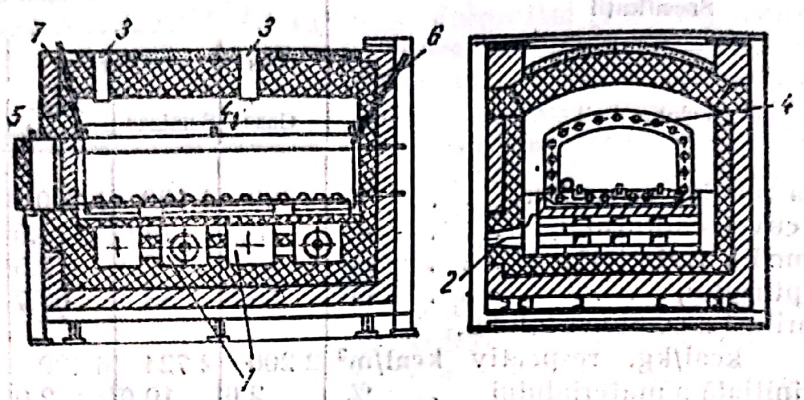


Fig. 36. Cuptor cu mufă (construcţie Ţniitmaş) :
1 — focare ; *2* — arzătoare ; *3* — deschidere în boltă ; *4* — mufă ; *5* — uşă etanşă ; *6* şi *7* — tuburi pentru controlul atmosferei în mufă (oxidantă, reducătoare).

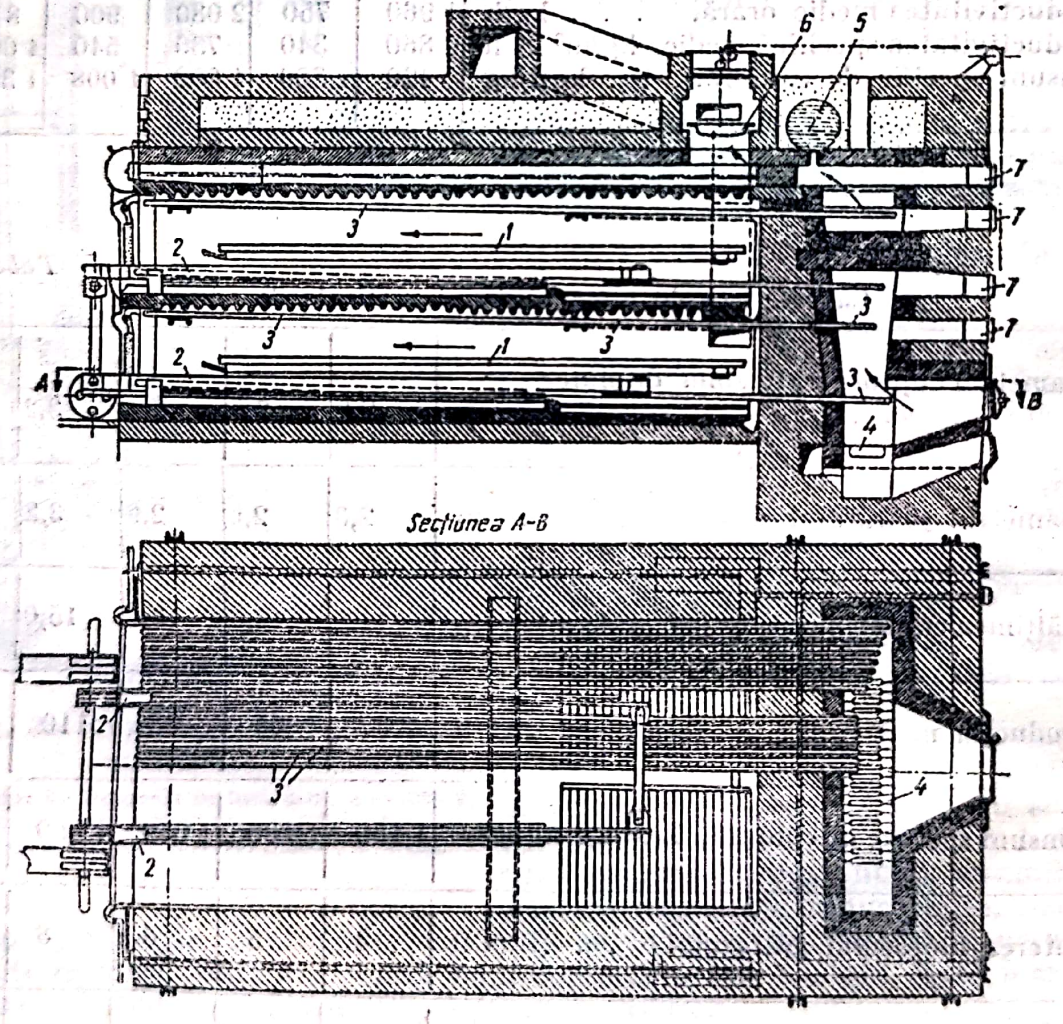


Fig. 37. Cuptor cu abur pentru pâine :
1 — vatră ; *2* — cărucior de sprijin al vetrei ; *3* — ţeavă de încălzire ; *4* — arzătorul focarului ; *5* — cazan de apă caldă ; *6* — supapă care închide trecerea la coş ; *7* — guri de curăţire.

Temperatura atinsă în aceste cuptoare este de 200 — 250°C.

Consumul de combustibil este de 1 100 — 1 400 kcal/kg de pâine; pe când la cuptoarele de pâine care funcționează pe principiul regeneratoarelor, consumul de căldură este de peste 8 000 kcal/kg.

În ceramică se folosesc capsule de șamotă, în care sunt așezate piesele ce urmează să fie arse, în special pentru glazurare.

Cuptoare cu creuzet. Cuptoarele cu creuzet (fig. 38) sunt folosite mult la

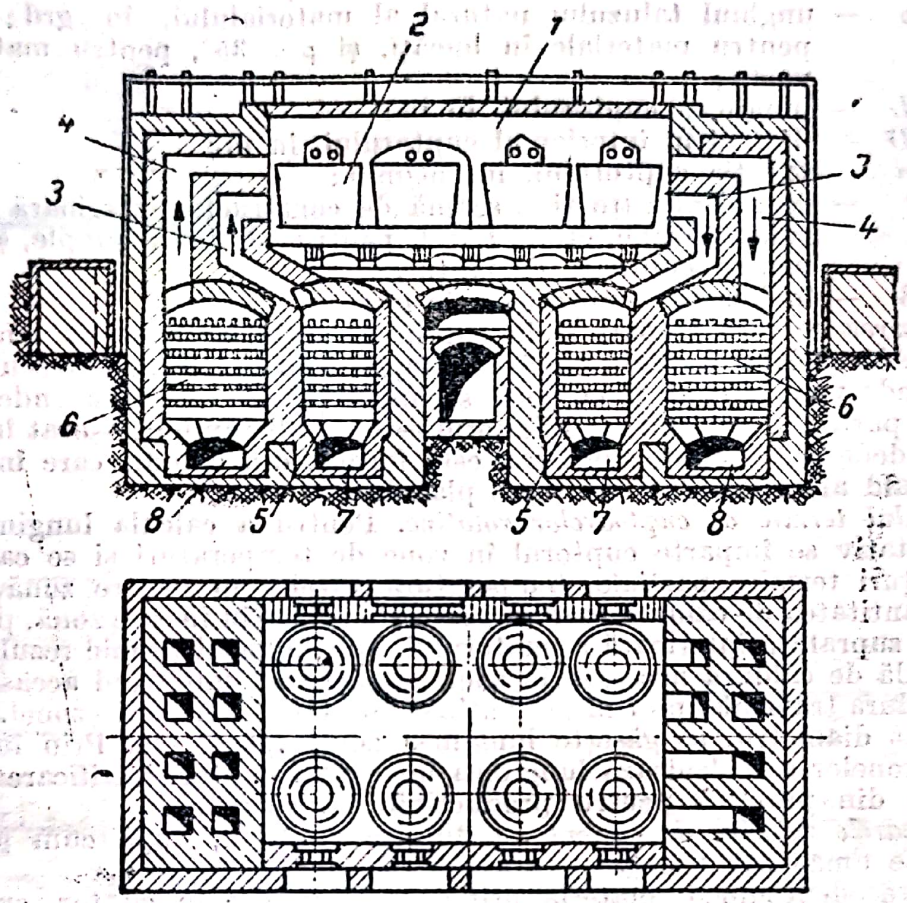


Fig. 38. Cuptor de sticlă cu creuzete:

1 — spațiul de lucru al cuptorului; *2* — creuzete (oale) de topit sticlă; *3* — canal pentru gaze calde; *4* — canal pentru aer cald; *5* — regenerator pentru încălzirea gazului; *6* — regenerator pentru încălzirea aerului; *7* — canal pentru gaz; *8* — canal pentru aer.

topirea sticlelor sau a metalelor speciale, la care calitatea produsului primează asupra prețului de cost.

Capacitatea unui creuzet poate fi de 300—400 kg sticlă topită și ajunge pentru sticla de oglinzi, la 1 200 kg.

Aceste cuptoare au cel mai mic randament termic. Ele consumă 5 000—9 000 kcal/kg sticlă, 5 000—10 000 kcal/kg smalț și 9 000—20 000 kcal/kg oțel special.

Cuptoare rotative. Cuptoarele rotative sunt formate dintr'un tambur cilindric rotativ, căptușit cu cărămizi refractare; în general au o înclinare longitudinală de 3—5%. Viteza de rotație este de 0,9—5 rot/min. Cuptorul este alimentat cu material la capătul înalt și materialul înaintează în cuptor în contracurent cu gazele calde provenite din arderea combustibilului.

Timpul de trecere a materialului prin cuptor se calculează, aproximativ, cu formula:

$$z = \frac{1{,}77\sqrt{\rho L}}{\beta\, Dn}\, f, \qquad (17)$$

în care:

z este timpul de trecere a materialului prin cuptor, în min;
ρ — unghiul taluzului natural al materialului, în grd; $\rho = 40°$ pentru materiale în bucăți, și $\rho = 35°$, pentru materiale în pastă;
L — lungimea cuptorului, în m;
D — diametrul interior al cuptorului, în m;
n — turația cuptorului, în rot/min;
f — coeficient care ține seamă de construcția interioară a cuptorului (șicane, etc.); $f = 1$, pentru cuptoare simple, și $f = 1{,}1$ pentru cuptoare cu lanțuri;
β — înclinarea cuptorului, în grd.

Incălzirea se face treptat și în cuptor se stabilesc zone cu temperaturi constante. Materialul încălzit până la temperatura dorită este trecut într'un răcitor, unde vine în contact cu aerul secundar pentru ardere și unde se recuperează o parte din căldura sa. Răcitorul este un alt tambur, așezat în prelungirea sau dedesubtul cuptorului, sau este format din cilindri care înconjoară capătul cald al cuptorului (răcitoare planetare).

Calculul termic al cuptoarelor rotative. Pentru a calcula lungimea unui cuptor rotativ se împarte cuptorul în zone de temperaturi și se calculează, din bilanțuri termice parțiale, temperatura gazelor în fiecare zonă. Se calculează cantitatea de căldură care se poate transmite în fiecare zonă, pe metrul pătrat de suprafață interioară a cuptorului. Din bilanțul termic rezultă cantitatea totală de căldură necesară în zona respectivă; împărțind această cantitate la căldura transmisă pe 1 m², se obține suprafața interioară a zonei. Alegând un anumit diametru, se găsește lungimea zonei respective. Prin însumarea lungimii zonelor se calculează lungimea întregului cuptor. Verificarea se face cu datele din practică pentru productivitatea specifică.

Cuptoarele rotative de ciment au diferite variante, după cum procedeul folosit este umed sau uscat.

La procedeul umed, materia primă se introduce în cuptor, sub formă de pastă cu 37—40% apă. La procedeul uscat, materia primă se introduce sub formă de granule cu 6—14% apă. Incălzirea se face până la 1 400 — 1 450°C, când se formează klinkerul, din care, prin măcinare, se obține cimentul.

Pentru procedeul umed se folosesc:

1. *Cuptoare rotative cu lanțuri*, care au, în partea în care intră materialul, pe o lungime de 12—30 m, o perdea de lanțuri recuperatoare, atârnate de unul sau de ambele capete; în timpul rotirii cuptorului, lanțurile se cufundă calde în pastă, cedând căldura lor; apoi ies din pastă, încălzindu-se dela gazele care trec spre coș, recuperând astfel o parte din căldură.

2. *Cuptoare rotative cu concentrator* (fig. 39), la care recuperarea căldurii se face într'un tambur cilindric, cu pereții în formă de grătar, umplut parțial cu inele metalice, în care se injectează pasta. Gazele care ies din cuptor trec prin acest tambur, cedând pastei căldura lor. Pasta cu umiditate scăzută cade în bucăți, în cuptor, unde înaintează spre zona de ardere.

Pentru procedeul uscat se folosesc, fie cuptoare fără dispozitive speciale de recuperare (recuperarea se îmbunătățește prin lungirea cuptorului), fie cuptoare cu grătar de recuperare.

In fig. 40 este reprezentat un cuptor cu grătar de recuperare.

Scanned with OKEN Scanner

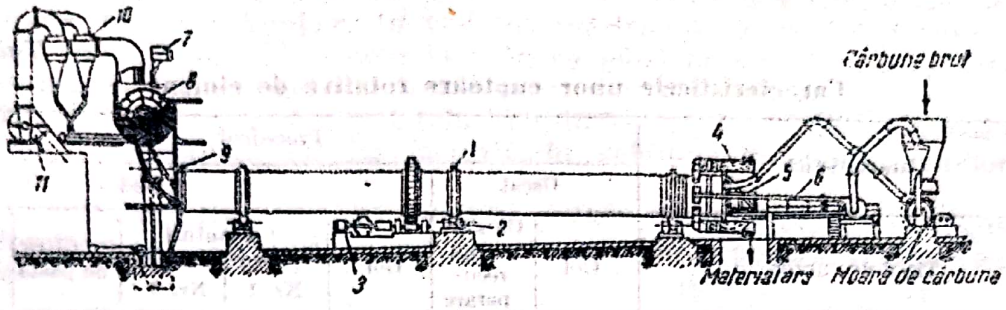


Fig. 39. Cuptor de ciment cu concentrator:
1 — inel de rulare; *2* — role de sprijin; *3* — grup de antrenare; *4* — răcitor planetar; *5* — cap mobil al cuptorului; *6* — injector; *7* — dozator de pastă cu contor; *8* — concentrator; *9* — dispozitiv de etanșare; *10* — desprăfuitor; *11* — ventilator.

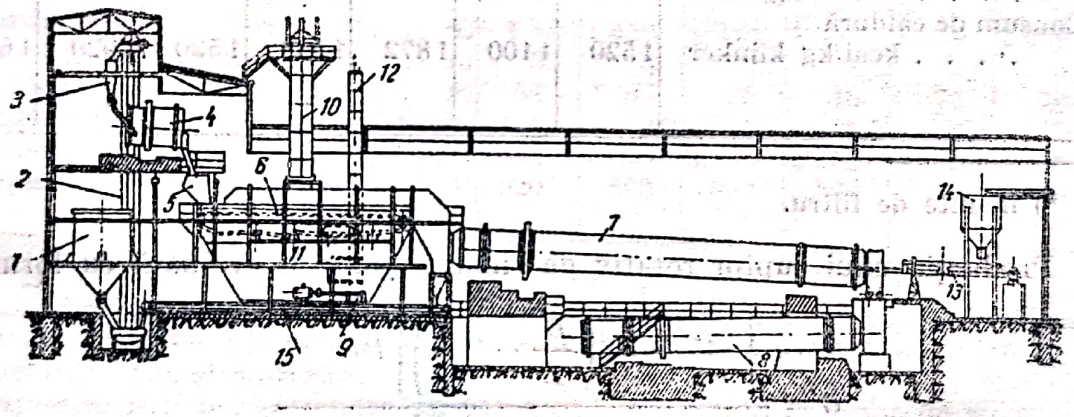


Fig. 40. Cuptor de ciment cu grătar de recuperare:
1 — buncăr pentru făină brută; *2* — elevator; *3* — dozator; *4* — granulator; *5* — pâlnie de alimentare; *6* — grătar mobil; *7* — cuptor; *8* — răcitor; *9* — ventilator; *10* — coș; *11* — pâlnie pentru colectarea gazelor spre coș; *12* — coș ajutător; *13* — injector; *14* — buncăr pentru praf de cărbune; *15* — transportor al materialului căzut de pe grătar.

Partea caracteristică a acestui cuptor este grătarul, pe care este trimis materialul granulat, cu o umiditate de 12—14%.

Datorită bunei recuperări de căldură, aceste cuptoare au o lungime mult mai mică.

In tabela 12 se dau caracteristicele unor cuptoare rotative de ciment.

Tabela 12

Caracteristicele unor cuptoare rotative de ciment

Caracteristice	Procedeul						
	Uscat		Umed				
Tipul de cuptor	Gol	Cu grătar de recuperare	Gol	Cu lanțuri		Cu filtru de pastă	Cu calcinator
				Nr. 1	Nr. 2		
Lungime . . . . . m	70	32	85	84,7	145	72,8	60
Diametru . . . . . m	3,65	3,2	3	3	3,5	3	2,5
Suprafață interioară, . m^2	701	283	733	686	1 504	605	396
Productivitate . . . t/h	15,4	12,5	11,75	11,58	20,8	12,75	8
Turația . . . . . rot/min	0,7	1—1,5	0,8	0,75	—	—	—
Apă în făina brută (pastă) %	6	14	40	40	40	40*	40
Indice de productivitate . . . . . $kg/m^2 \cdot h$	22	44,2	16	16,88	13,83	24	20
Consum de căldură . . . . kcal/kg klinker	1520	1100	1872	1588	1530	1920	1660

*) înainte de filtru.

Producția unui cuptor rotativ de ciment poate fi evaluată cu formula :

$$G = \frac{\left[45 + A\left(\frac{D}{L} - 0{,}02\right)\right] DL}{\left[(1 + \frac{(U - 40)1{,}6}{100}\right]} \qquad (18)$$

în care :

G este producția cuptorului, în kg/h ;
L — lungimea cuptorului, în m ;
D — diametrul interior, în m ;
U — umiditatea materialului, la intrarea în cuptor, în % ;
A — coeficient care depinde de construcția cuptorului ; pentru $L/D > 33$, la cuptoare cu multe lanțuri $A = 1150$; la cuptoare fără lanțuri, $A = 350$, iar la cele cu zona de ardere lărgită $A = 800$.

Avantajele cuptoarelor rotative de ciment sunt : producție mare ; funcționare ușor de supraveghiat ; mână de lucru puțină ; produse de calitate superioară.

Desavantajele constau în randamentul termic mai mic și în cheltuielile de investiții mai mari, în comparație cu cele pentru cuptoarele verticale. Un alt desavantaj constă în opririle dese pentru repararea căptușelii.

La cuptoarele de ciment se folosește răcirea exterioară cu apă a zonelor de ardere. Se consumă 0,1—0,35 m^3 apă/m^2 suprafață de cuptor, în timp de o oră. Avantajul constă în mărirea duratei de serviciu a căptușelii, pe care se lipește un strat de klinker. In vederea măririi productivității cuptoarelor de ciment, în U.R.S.S., s'a trecut la mărirea până la 4,5—5 m a diametrului zonei de ardere și a zonei de pregătire a materialului.

Și la obținerea *varului* se pot folosi cuptoare rotative. Ele sunt mai costisitoare decât cele verticale, dar permit, în schimb, arderea calcarelor moi și fărâmicioase.

Cuptoarele rotative se mai folosesc și la arderea șamotei, a magnezitei și a dolomitei. In tabela 13 se dau cifre comparative pentru aceste tipuri de cuptoare.

Tabela 13

Date comparative privind funcționarea cuptoarelor rotative

Materialul obținut	Klinker de ciment		Var	Șamotă	Magnezită	Dolomită
	Procedeul uscat	Procedeul umed				
Temperatura de ardere . . . °C	1 450	1 450	1 300	1 300	1 650	1 600
Diametrul cuptorului . . . . m	3	3	2,1	2,5	2,4	3,0
Lungimea cuptorului . . . . m	52	66	38	46	75	70
Turația cuptorului . . . rot/min	1	0,7	1	1,2	0,5	0,5
Producția cuptorului . . . kg/h	10450	10250	3 750	6 100	4 075	6 700
Temperatura de ieșire a gazelor . °C	920	500	850	366	500	500

Cuptoare rotative pentru ipsos. La fabricarea ipsosului din gips se folosesc și cuptoare rotative. Ele pot avea în interior șicane, pentru a realiza un contact mai bun între gaz și material.

Cuptoare mai perfecționate au tamburul încălzit în exterior de gaze, iar în interior, de un tub prin care trec gazele calde, pentru a nu veni în contact cu materialul.

Lungimea cuptoarelor de ipsos este de 8—14 m, iar diametrul, de 1,5—2,8 m. Inclinarea este de 2—5%, iar turația, de 0,25—6 rot/min. Producția variază între 1,5 și 12 t/h, iar consumul de combustibil, convențional, între 4,5 și 6% din greutatea ipsosului. Temperatura de ardere este de 170 — 250°C.

Cuptoarele rotative se mai folosesc în industria chimică, pentru:

— obținerea cromaților și a bicromaților, din cromit (consumul este de 10 000—12 000 kcal/kg cromit);

— obținerea sulfatului de sodiu din acid sulfuric și clorură de sodiu (un cuptor cu diametrul de 1,5 m și cu lungimea de 12 m, alimentat, produce 25 t sulfat în 24 h. Se arde combustibil lichid sau gazos);

— obținerea aluminatului de sodiu din bauxită, în procedeul uscat;

— calcinarea hidroxidului de aluminiu, pentru producerea aluminei;

— calcinarea bauxitei prin procedeul Bayer, în metalurgia aluminiului (în acest caz, temperatura tehnologică este de 1 200°C);

— arderea anhidritului, pentru fabricarea acidului sulfuric (într'un cuptor cu diametrul 3,2 m și cu lungimea de 70 m, ard 200 t anhidrit în 24 h);

— obținerea feritului de sodiu, la prepararea sodei caustice din oxid de fier și sodă calcinată (consum de căldură: 2 500—2 800 kcal/kg sodă caustică);

— calcinarea sodei (fig. 41); aceste cuptoare au lungimea de 18—25 m, diametrul de 2,2—2,6 m, și turația de aproximativ 5 rot/min. Produsele de

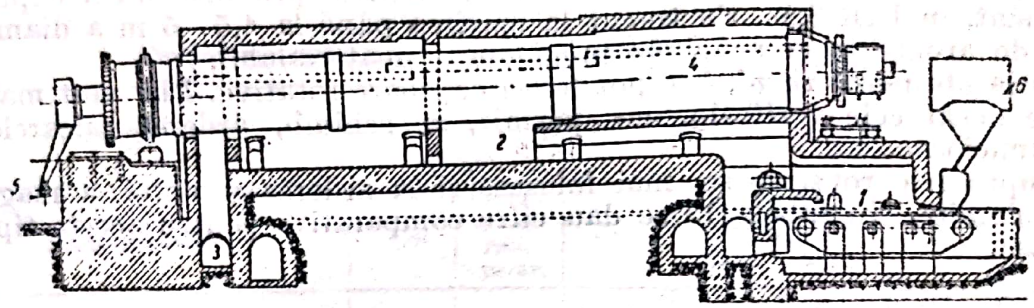


Fig. 41. Cuptor rotativ pentru calcinarea sodei:
1 — focar pentru combustibil solid, cu grătar mobil; *2* — spațiu de trecere a produselor arderii; *3* — spre coș; *4* — corpul cuptorului; *5* — evacuarea sodei calcinate; *6* — buncăr pentru combustibil.

ardere înconjoară tamburul, pe care-l încălzesc. Productivitatea este de 100—140 t/24 h. Temperatura sodei calcinate, la ieșirea din cuptor, este de 140—160°C. Consumul de combustibil este de 850—900 kcal/kg sodă calcinată.

— prăjirea piritei (fig. 42); lungimea cuptoarelor este de 10—20 m, diametrul de 1,6—3 m, cu o productivitate de 9—50 t/24 h. Producția specifică este de 300 kg/m³ de cuptor în 24 h.

Retorte. Retortele se folosesc, în industria chimică și în metalurgie, pentru distilări și la rafinarea prin sublimare.

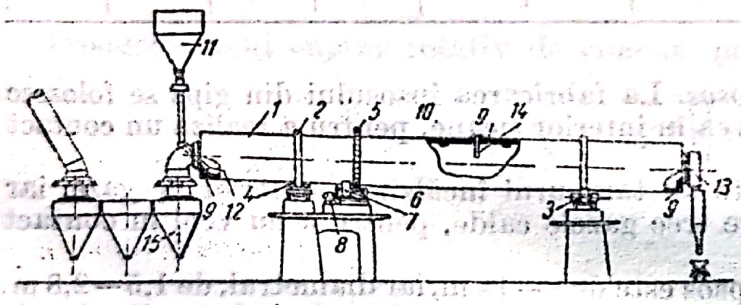


Fig. 42. Cuptor rotativ pentru pirită:
1 — tola cuptorului; *2* — inel de rulare; *3* — role de sprijin; *4* — role de gardă; *5* — coroană dințată; *6*, *7* și *8* — grup de antrenare; *9* — căptușeală refractară; *10* — inel care constituie un prag de reținere a materialului; *11* — buncăr pentru pirită; *12* — țeavă de alimentare; *13* — capăt de ieșire; *14* — duze pentru aerul de ardere; *15* — instalație de desprăfuire.

O retortă constă dintr'un vas închis, în care un material este supus încălzirii până la degajarea vaporilor sau a substanțelor volatile pe care le conține.

Retorta pentru reducerea oxidului de zinc și pentru distilarea zincului este un vas cu secțiune circulară sau eliptică, lung de 1,2—1,5 m, confecționat din șamotă, în care se introduce oxidul de zinc amestecat cu praf de cărbune (reducător). Ea se află în cuptor și este încălzită la 1 300—1 400°C, iar vaporii de zinc care se formează, trec în condensator, unde zincul se adună în stare lichidă. Zincul care nu s'a condensat trece mai departe într'o cutie de tablă de oțel —alonja— unde se depune sub formă de praf fin. Aceste retorte sunt așezate într'un cuptor, în 3—5 rânduri (fig. 43).

Consumul de combustibil este de 7 500—11 000 kcal/kg zinc.

Scanned with OKEN Scanner

Retortele pentru gazul de iluminat consumă 950—1 500 kcal/kg huilă. Retortele pentru prepararea acidului azotic din salpetru de Chili și acid sulfuric consumă 1 500—1 800 kcal/kg salpetru, iar cele cu funcționare continuă, 1 100—1 400 kcal/kg salpetru.

Cuptoare pentru deshidratarea gipsului (fierbătoare). Aceste cuptoare (fig. 44) sunt compuse dintr'un cazan închis, încălzit dedesubt și lateral, cu gazele de ardere produse într'un focar. Gipsul măcinat fin este încărcat în cazan și încălzit până la deshidratare In timpul încălzirii, materialul este amestecat, pentru a se evita supraîncălziri care ar putea fi dăunătoare. Funcționarea este periodică, cu ciclul de 1,5—2 h. Diametrul cazanului este de 1,6—2 m, iar înălțimea, de 0.7 — 1,5. Consumul de combustibil este de aproximativ 400—700 kcal/kg ipsos. Puterea motorului agitatorului este de 1—1,5 kW.

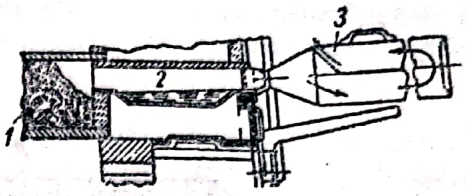


Fig. 43. Cuptor pentru distilarea zincului:
1 — retortă; *2* — condensator; *3* — alonjă.

Alte tipuri de fierbătoare au dispozitive de încălzire cu țevi cu apă caldă.

Deshidratarea ipsosului se poate face și în autoclave și, în acest caz, se obține un ipsos cu rezistență superioară. Consumul este de 300—500 kcal/kg ipsos.

De același tip sunt cuptoarele în care se prepară sulfatul de sodiu și acidul clorhidric. Temperatura tehnologică este de 500 — 550°C. Un cuptor alimentat cu acid sulfuric 93%, cu diametrul de 5,5 m, produce zilnic 15 t sulfat de sodiu.

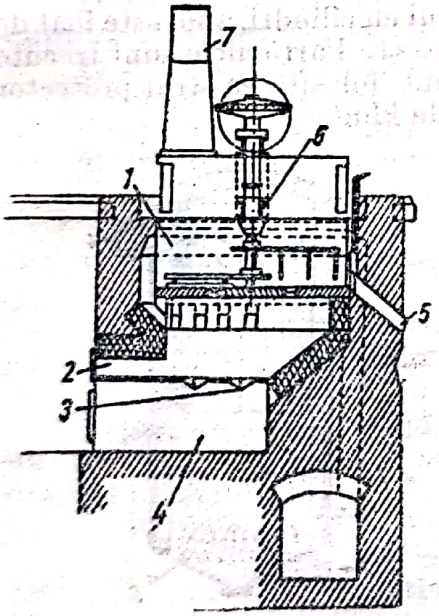


Fig. 44. Fierbător pentru deshidratarea gipsului:
1 — corpul cazanului; *2* — focar; *3* — grătarul focarului; *4* — cenușar; *5* — ieșirea ipsosului; *6* — amestecător; *7* — coș.

Cuptoare speciale mai des folosite sunt:

Cuptoarele de aglomerare, care, în metalurgie, sunt folosite la aglomerarea minereurilor pulverulente, în vederea folosirii acestora în cuptoare, sub formă de bucăți (pentru mărirea productivității, în special la furnale).

Pentru aglomerare se folosesc mese rotative sau grătare în formă de bandă articulată, pe care materialul, amestecat cu combustibil, este așezat în strat uniform. In lungul unei raze a mesei sunt instalate o serie de arzătoare, pentru amorsarea arderii. Aerul și gazele de ardere sunt absorbite prin masa supusă aglomerării; se produce astfel, o topire parțială, care lipește particulele, formând bucăți.

In fig. 45 este reprezentat un grătar de aglomerare continuă format dintr'o serie de plăci care se sprijină, la capete, pe role. Mișcarea este dată de două roți de antrenare.

Principiul de funcționare este asemănător celui dela mesele rotative.

Viteza de înaintare a grătarului este de 17—50 cm/min. Grosimea stratului de material este de aproximativ 10 cm.

Cuptorul de sinterizare pentru klinker (fig. 46) se bazează pe același principiu. Pe grătarul mobil se așterne un strat protector de klinker, iar deasupra, amestecul de klinker mărunt, făină brută și cocs. Grosimea totală a stratului

este de aproximativ 45 cm. Se face amorsarea arderii şi aceasta este continuată, cu aerul absorbit prin masa de amestec, până la temperatura tehnologică, iar gazele sunt trecute la coş. După terminarea arderii, aerul absorbit

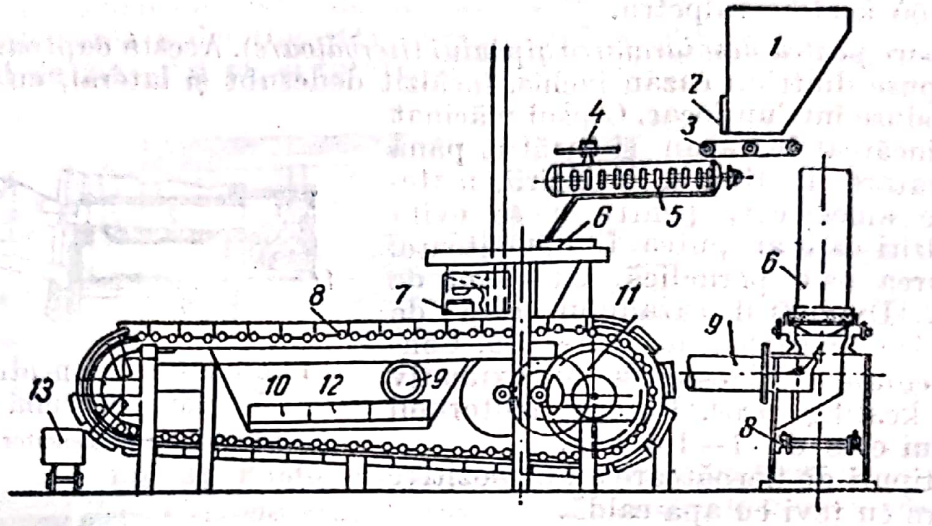


Fig. 45. Grătar de aglomerare pentru minereuri:
1 — siloz de alimentare cu minereu amestecat cu praf de huilă sau cocs; *2* — dozator; *3* — bandă de transport; *4* — stropitor; *5* — amestecător; *6* — pâlnie de alimentare; *7* — becuri pentru amorsarea arderii; *8* — grătar mobil; *9* — conductă pentru gazele absorbite; *10* — cameră pentru absorbirea gazelor; *11* — roţi dinţate; *12* — cameră de aer; *13* — vagonet.

răcește klinkerul. Produsul este fărâmat în concasorul cu cilindri, apoi este luat de un elevator şi trimis la sita oscilantă, care îl sortează. Particulele sunt trecute la amestec, pentru o nouă ardere; cele mijlocii sunt folosite ca strat protector pentru grătar, iar restul este transportat la hala de klinker.

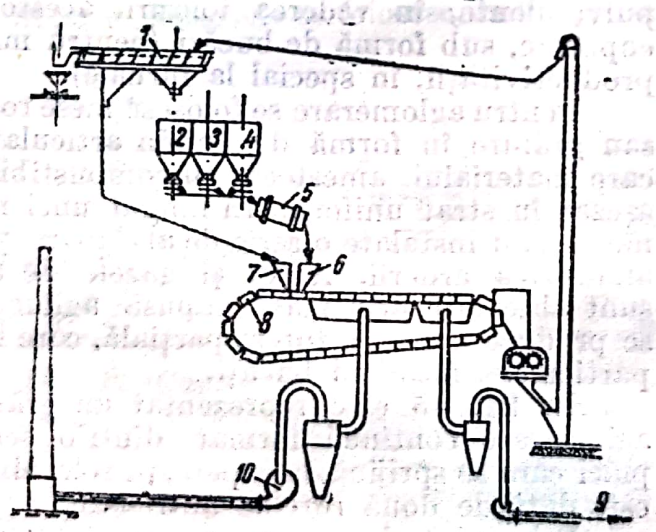


Fig. 46. Schema cuptorului de klinker cu grătar de sinterizare:
1 — sită oscilantă; *2* — material retrimis la ardere; *3* — făină brută; *4* — cocs în granule; *5* — tambur de amestecare; *6* — amestec; *7* — klinker pus pe grătar pentru protecţie; *8* — grătar de sinterizare; *9* — gaze calde folosite la uscare sau în alte scopuri; *10* — exhaustor pentru gazele de ardere.

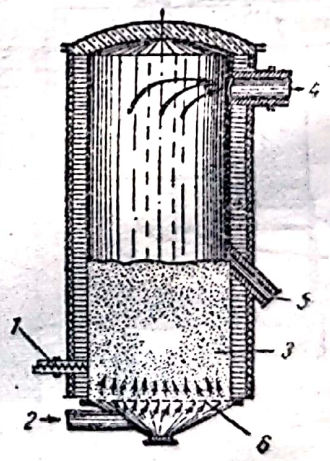


Fig. 47. Cuptor pentru arderea piritei în stare de suspensie:
1 — alimentare cu concentrat umed; *2* — alimentare cu aer; *3* — patul fluid al concentratului care se arde; *4* — ieşirea gazelor; *5* — descărcarea cenuşii de pirită; *6* — plăci perforate.

Scanned with OKEN Scanner

Cuptoare pentru arderea în stare de suspensie. Teoria procesului de fluidizare este expusă în secțiunea „Fluidizare". Arderea în pat fluidizat este folosită și în metalurgie, la prăjirea piritelor de flotație.

In fig. 47 este reprezentat un cuptor pentru arderea piritei; el este de formă cilindrică, înalt de 10 m, cu diametrul interior de 3,7 m, căptușit cu șamotă. Pirita de flotație și aerul primar intră prin *1*. Aerul secundar se introduce prin *2*. Cenușa se elimină printr'o gură de descărcare.

Gazele rezultate conțin 40% SO_2. Productivitatea zilnică a cuptorului este de 700kg pirită de flotație, cu umiditatea de 0,5%, pentru fiecare metru cub de cuptor.

Cuptoare electrice

Cuptoarele electrice folosesc energia electrică pentru producerea căldurii.

Energia electrică este mai costisitoare decât energia termică, deoarece în centralele termoelectrice randamentul de transformare a energiei calorice este cu 15—20% mai mic decât randamentul cuptoarelor cu combustie, corect construite. Totuși, cuptoarele electrice prezintă avantaje tehnice care pot impune folosirea lor, mai ales că energia electrică furnizată de hidrocentrale este ieftină. Aceste avantaje sunt: *a*) reglarea ușoară și fină a puterii electrice și, deci, a temperaturii; *b*) repartiție uniformă a temperaturii în camera de lucru; *c*) lipsa acțiunii dăunătoare a gazelor de ardere; *d*) posibilitatea folosirii unei atmosfere protectoare sau a vidului; *e*) posibilitatea obținerii unor temperaturi foarte înalte; *f*) posibilitatea încălzirii rapide a produselor (deci o productivitate mare); *g*) deservire comodă și curățenie.

Datorită acestor avantaje, cuptoarele electrice sunt foarte mult răspândite în metalurgie, în industria sticlei, în industria chimică și în industria alimentară.

După modul în care energia electrică se transformă în energie termică, cuptoarele electrice pot fi clasificate astfel:

1) cuptoare cu rezistență:
   a) cu acțiune directă,
   b) cu acțiune indirectă;
2) cuptoare cu inducție:
   a) de înaltă frecvență (fără miez de fier);
   b) de joasă frecvență (cu miez de fier);
3) cuptoare cu încălzire dielectrică;
4) cuptoare cu arc:
   a) cu acțiune directă,
   b) cu acțiune indirectă;
5) cuptoare mixte: cu arc și cu rezistență.

Cuptoarele cu rezistență utilizează, pentru încălzire, efectul Joule, produs de trecerea curentului electric printr'un conductor. Cantitatea de căldură degajată este:

— în curent continuu

$$Q = KEIt \text{ sau } Q = KRI^2t; \tag{19}$$

— în curent alternativ monofazat:

$$Q = KEI \cos \varphi t; \tag{19 a}$$

— în curent alternativ trifazat:

$$Q = K\sqrt{3}\, EI \cos \varphi t, \tag{19 b}$$

unde:

$K = 0{,}239$ este echivalentul caloric al energiei electrice: 1 kW = 0,239 kcal/s;
E — tensiunea curentului, în V;
I — intensitatea curentului, în A;
$\cos \varphi$ — factorul de putere;
t — timpul, în s.

Scanned with OKEN Scanner

După locul unde desvoltă această căldură, cuptoarele cu rezistenţă se împart în :

a) cuptoare cu rezistenţă cu acţiune indirectă, în care materialul se încălzeşte indirect, prin intermediul unor rezistenţe speciale ;

b) cuptoare cu rezistenţă cu acţiune directă, în care rezistenţa electrică este chiar materialul de încălzit.

Cuptoarele cu încălzire indirectă, prin rezistenţe metalice, constau dintr'o cameră de lucru, înconjurată sau străbătută de rezistenţa de încălzire. Pentru temperaturi joase se folosesc rezistenţe metalice din aliaje rezistente la temperatură.

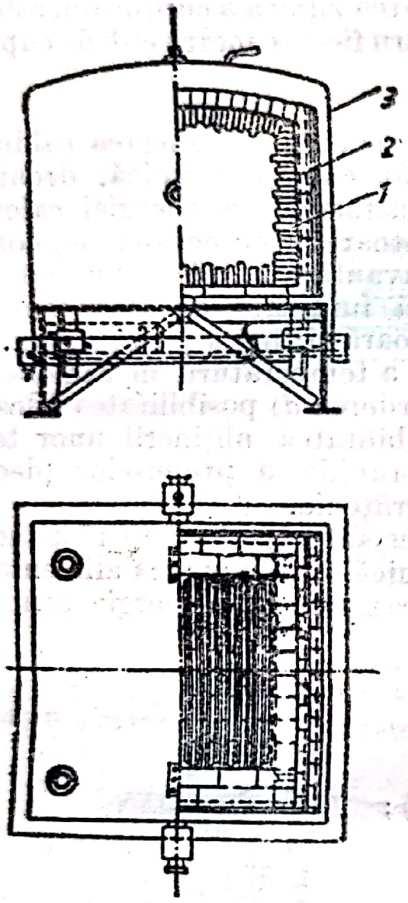


Fig. 48. Cuptor cu cameră de rezistenţă de fier :

1 — şamotă ; *2* — rezistenţă de încălzire de benzi de fier ; *3* — manta metalică.

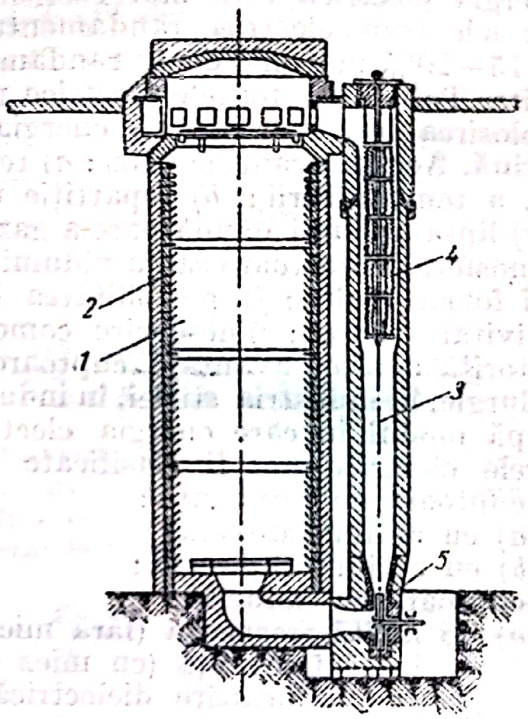


Fig. 49. Cuptor-puţ :

1 — spaţiul de lucru al cuptorului ; *2* — rezistenţa de încălzire ; *3* — puţ ; *4* — corpuri de încălzire a puţului ; *5* — ventilator.

In tabela 14 se specifică materialele pentru rezistenţe metalice.

Rezistenţele se fabrică sub formă de sârmă în spirală sau de benzi. Ele se repartizează cât mai uniform pe suprafaţa pereţilor interiori ai cuptorului, la nevoie pe boltă şi pe vatră. Dispoziţia lor trebue făcută astfel, încât, prin întreruperea unor serii de rezistenţe, repartiţia pe suprafaţă să rămână uniformă.

In tabela 15 sunt date caracteristicele principale ale unor cuptoare electrice cu rezistenţă.

Fig. 48 reprezintă un cuptor-cameră cu rezistenţă de fier care încălzeşte, la 1 200°C, piese pentru laminoare. Incălzirea se face în atmosferă reducătoare, pentru a împiedica oxidarea.

Se lucrează cu hidrogen, bioxid de carbon sau gaz de generator, care se introduc după evacuarea aerului.

În fig. 49—51 sunt reprezentate câteva tipuri de cuptoare cu încălzire prin rezistenţe metalice.

Cuptoarele cu rezistenţe nemetalice se folosesc la temperaturi mai înalte, deoarece aceste rezistenţe se oxidează mai greu.

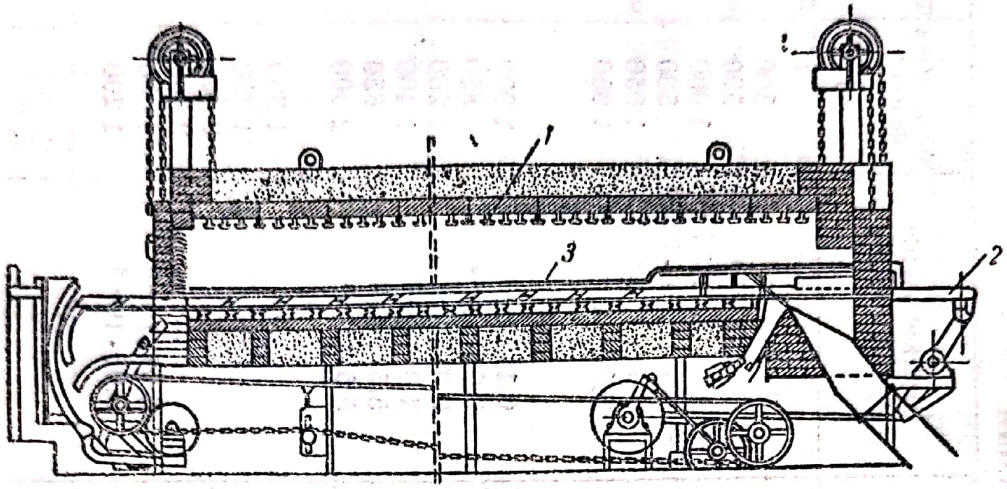


Fig. 50. Cuptor cu propulsie pentru tratamente termice la piese între 0,1 şi 100 kg:

1 — elemente de încălzire; *2* — dispozitiv de împingere; *3* — şine.

Cuptoarele cu rezistenţe de carborundum se folosesc la încălzirea baghetelor fabricate din silundum sau din cărbune şi cuarţ.

Baghetele de silundum se obţin prin încălzirea baghetelor de cărbune în siliciu. Rezistenţa este de 3—6 ori mai mare decât a cărbunelui, iar variaţia rezistenţei electrice cu temperatura este negativă.

Baghetele de silită se obţin prin încălzirea unui amestec de cărbune şi siliciu sau de carborundum şi siliciu, în gaz reducător sau inert. Diametrul lor nu trebue să depăşească 10—15 mm, deoarece diferenţa de temperatură dintre miez şi periferie este de câteva sute de grade şi s'ar produce disocierea în grafit.

Se mai folosesc baghete confecţionate din 75% carborundum şi 25% siloxan $(CSi)_xO_y$ (produs secundar la fabricarea carborundumului).

Baghetele confecţionate pe bază de carborundum se folosesc pentru temperaturi până la 1 350°C. Au durată scurtă (1 000 h) şi sunt fragile. Carburile de cuarţ (cuarţilita) rezistă la 1 700°C, dar se întrebuinţează pentru încălziri continue până la 1 200°C. Au coeficient de dilataţie redus şi, deci, au o bună rezistenţă la şocuri termice.

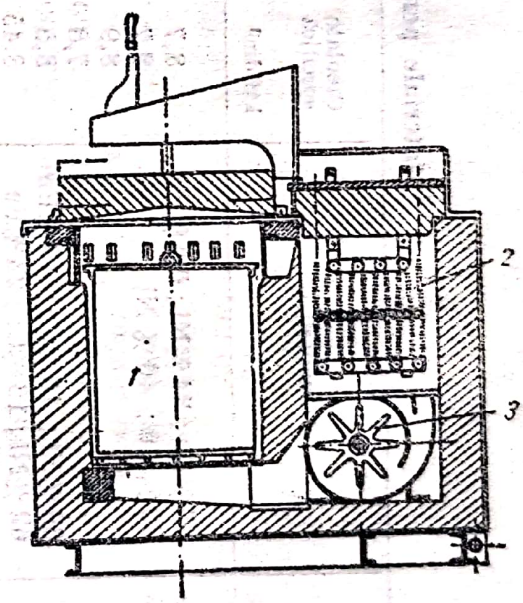


Fig. 51. Cuptor cu circulaţie de aer (200 — 650°C):

1 — spaţiu de lucru; *2* — camere de încălzire a aerului; *3* — ventilator pentru aer încălzit la 650°C.

Cărbunele amorf şi grafitul au rezistenţă electrică mare, însă ard uşor. Se folosesc ca rezistenţe sub formă de tuburi, creuzete sau criptol (grăunţi

Materiale pentru rezistenţe metalice *Tabela 14*

Materialul	Compoziţia	Greutate specifică kgf/dm³	Rezistenţa specifică ohmi · mm²/m	Coeficient electric de temperatură	Temperatura de lucru °C	Temperatura de topire °C
Nichelină	65 %Cu ; 34 %Ni ; 0,5 %Fe	8,7	0,4	$0{,}22 \cdot 10^{-3}$	500	1 250
Constantan	60 % Cu ; 40 % Ni	8,7	0,48	$0{,}05 \cdot 10^{-3}$	500	1 275
Nichel		8,9	0,09—0,12	$(5{,}0 - 5{,}5) \cdot 10^{-3}$	1 000	1 455
Fier		7,8	0,1—0,16	$(6{,}0 - 12{,}0) \cdot 10^{-3}$	500	1 530
Nicrom	69 %Ni ; 16 %Cr ; 15 %Fe	8,5	1,02	$0{,}13 \cdot 10^{-3}$	1 050	1 400
Nicrom	62 %Ni ; 15 %Cr ; 23 %Fe	8,45	1,1	$0{,}17 \cdot 10^{-3}$	1.050	1 390
Nicrom „Electrostal”	55—61 %Ni ; 14—18 %Cr ; 29—18 %Fe	8,4	1,05	$0{,}1 \cdot 10^{-3}$	1 000	1 390
Fecral	14 %Cr ; 4,5 %Al ; 80 %Fe	7,4	1,25—1,35	$0{,}05 \cdot 10^{-3}$	850	1 450
Cromal	28 %Cr ; 5 %Al ; 65 %Fe	7,4	1,4—1,6	$0{,}3 \cdot 10^{-3}$	1 200	1 500
Platină		21,4	0,1	$4{,}0 \cdot 10^{-3}$	1 400	1 770
Molibden		20,0	4,5	$5{,}5 \cdot 10^{-3}$	1 650	2 450
Wolfram		18,7	5,0	$5{,}5 \cdot 10^{-3}$	2 000	3 500
Carborundum (silită)		—	800—1 900	—	1 350	—
Grafit		1,6	8—13	—	1 350	—
Cărbune		1,6	20—60	—	2 500	—
Criptol		—	5 000—45 000	—	2 000	—
Aliaj Nr. 1 IONH		7,0	1,3—9,5	$0{,}08 \cdot 10^{-3}$	1 000	1 510
Aliaj Nr. 2 IONH		6,9	1,4—1,6	$0{,}05 \cdot 10^{-3}$	1 200	1 510

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 15

Cuptoare cu rezistenţă metalică

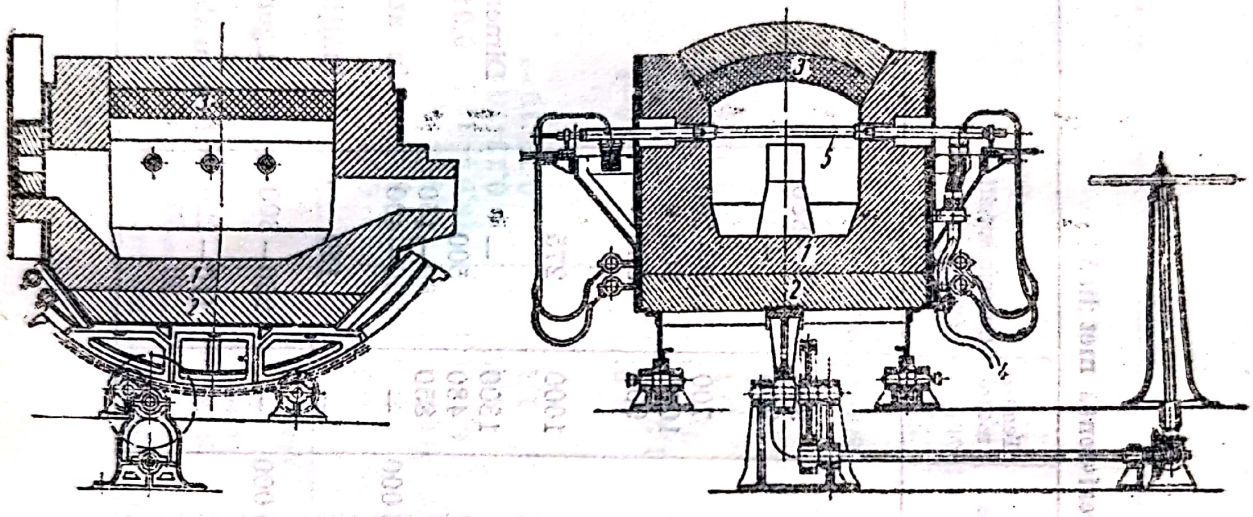
	Tipul cuptorului şi operaţia	Puterea kW	Capacitatea kg	Temperatură °C	Consum specific kWh/t	Observaţii
Cuptor cu cameră	Preîncălzirea plăcilor de alamă pentru laminor	160	300	900	585—880	
	Cementare (cu împingere automată)	700	170	900	—	
	Încălzirea benzilor şi a sârmei de oţel în atmosferă de hidrogen	110	3 000	700	180—200	0,5—1 m^3H_2/t
	Arderea smalţului pe ţigle	90	1 200	1000	500	
	Arderea culorii pe porţelan	60	45	900	820	
	Cuptor-clopot pentru încălzirea tablei după laminare	130	3 500	1000	275	
	Cuptor adânc pentru încălzirea blocurilor	150	3 300	1300	—	Dimensiuni interioare 0,94×1,52×2,44
	Cuptor pentru zincarea ţevilor	78	2 100	480	500	
	Cuptor-puţ pentru încălzirea ţevilor	80	—	850	80—150	
	Cuptor pentru tole de transformator	—	1 200—2 000	—	350—400	In atmosferă de hidrogen
	Cuptor-turn pentru uscarea miezurilor la turnătorii	—	1600	—	180	Inălţimea : 13 m ; baza : 6 m^2
	Cuptor-tunel pentru încălzirea pieselor pentru forjare	180	5—10 000	—	250—300	Vagonetele consumă 20 kW
	Pod rulant pentru încălzirea blocurilor	—	—	—	110—220	Pentru alamă şi aliaje de aluminiu
	Uscător rotativ pentru cereale	—	—		20—30	Cu aer cald

Scanned with OKEN Scanner

de grafit și argilă). Cu rezistențe de grafit, temperatura poate fi ridicată până la 2 500°C.

Cuptoarele cu rezistențe nemetalice pot avea orice forme. După puterea necesară se alege numărul de baghete, iar după tensiune, schema de conexiuni.

Cuptoarele cu rezistență de grafit se folosesc la topirea metalelor sau a sticlei. Pentru topirea metalelor, cel mai cunoscut este cuptorul Steinberg și Gramolin (fig. 52), cu trei baghete de grafit, pentru metale cu punctul de topire sub 1 000°C. Cuptorul consumă 100—200 kW sub 65—70 V și 1 200—1 500 A. Capacitatea este de 1 t; temperatura de lucru este de 1 400 — 1 600°C; temperatura maximă, 2 000°C.



a) b)

Fig. 52. Cuptorul Steinberg și Gramolin:

a) — secțiune longitudinală; *b)* — secțiune transversală; *1* — cărămizi de magnezită; *2* — cărămizi de șamotă; *3* — cărămizi de cărbune; *4* — cablu de 1 200—1 300 mm²; *5* — electrod de cărbune.

Pentru fabricarea tuburilor de cuarț se folosesc cuptoare rotative, cu baghetă de grafit. Densitatea curentului în baghetă este de 500 A/cm². Cu un cuptor de 2 700 kW se fabrică 20 kg tuburi de cuarț, cu diametrul de 40—400 mm, în timp de șapte minute. Temperatura este de 2 800°C.

In cuptorul pentru fabricarea cianamidei de calciu (fig. 53) se lucrează în atmosferă de azot. Carbura de calciu fărâmată este introdusă în creuzet, confecționat din tablă găurită și căptușit cu hârtie. Rezistența este o baghetă de grafit, introdusă în conul lăsat în mijlocul umpluturii. Incălzirea cu rezistență se face până la 900°C, reacția de formare a cianamidei fiind exotermă. Ciclul de lucru al cuptorului care produce 1 t cianamidă se compune din următorii timpi:

Incălzirea cuptorului în curent de azot	1—1,5 h
Procesul de azotare	22—23 h
Răcirea cuptorului cu blocul de cianamidă	6—8 h
Răcirea cuptorului gol	4—6 h

Ciclul pentru cuptoarele cu capacitate de 2—3 t este de 42—47 h, iar pentru 60 t, de 60 h. Consumul de energie este de 95 kWh/t.

De multe ori, rezistența de grafit este chiar creuzetul în care se face topirea. Datorită secțiunii mari, trebue lucrat cu tensiune mică (10—20 V) însă cu intensitate foarte mare. Se lucrează cu transformatori de 110—220 V/10—20 V, montați chiar pe creuzet. Până la 25 kW se folosește curent

monofazat. Cu acest cuptor se atinge ușor temperatura de 2 500°C. Un cuptor topește 500 kg sticlă, cu un consum specific de 50 kWh/kg.

In fig. 54 este reprezentat un astfel de cuptor.

Cuptoare cu criptol. Criptolul se presează în jurul creuzetului de încălzit și are rolul de rezistență. Temperatura atinge 1 800°C.

Pentru fabricarea sulfurii de carbon se folosesc cuptoare tronconice. La bază, electrozii sunt așezați pe doi diametri perpendiculari. Încălzirea se face prin trecerea curentului printr'un strat de cărbune de retortă granulat. Sulful introdus prin părțile laterale ale cuptorului se topește și apoi emite vapori,

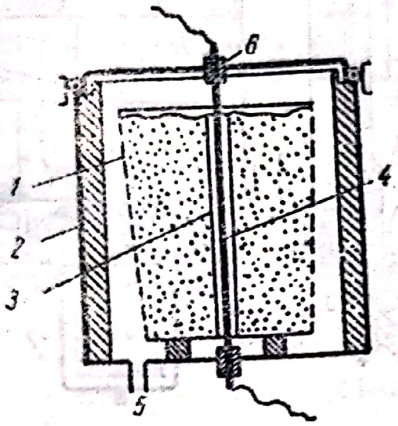


Fig. 53. Cuptor pentru fabricarea cianamidei de calciu:

1 — creuzet; *2* — cadă de tablă; *3* — gol în umplutură pentru rezistență; *4* — rezistența de grafit; *5* — intrarea azotului; *6* — capac.

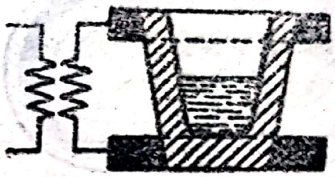


Fig. 54. Cuptor cu creuzet de grafit pentru topit sticla.

care, trecând prin stratul de cărbune incandescent, formează sulfura de carbon. Se lucrează cu un curent de 90 V și 4 000 A; se consumă 1,2 kWh/t.

La cuptoarele cu baie de săruri se întrebuințează, ca rezistențe, un amestec de săruri topite; până la 500°C se întrebuințează săruri amestecate cu azotat de potasiu; până la 1 000°C, amestec de clorură de sodiu și de potasiu; până la 1 350°C, clorură de bariu sau amestec de clorură de potasiu și carbonat de sodiu. In cazuri speciale (pentru cementări) se întrebuințează și săruri cu cianuri.

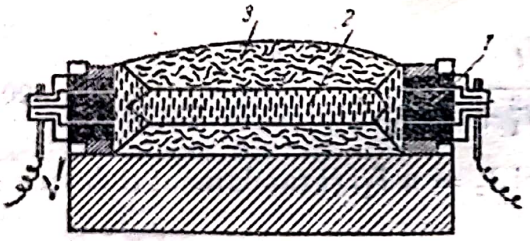


Fig. 55. Cuptor cu încălzire directă pentru fabricarea carborundumului:

1 — electrozi; *2* — cărbune granulat; *3* — materia primă.

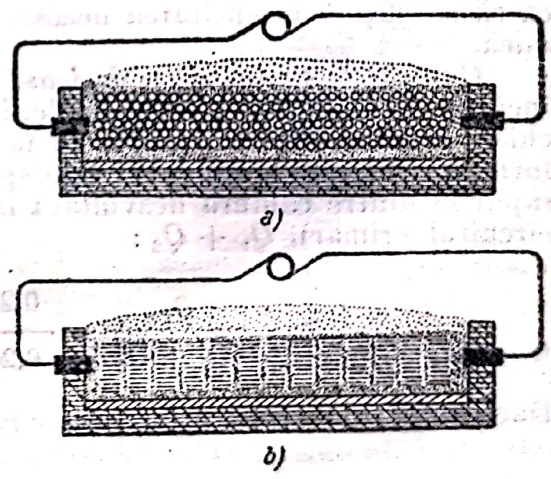


Fig. 56. Cuptor pentru electrozi de grafit:

a — așezare transversală a electrozilor; *b* — așezare longitudinală.

Sărurile solide nu sunt bune conducătoare de electricitate; deaceea, pentru topire sunt necesare rezistențe sau electrozi ajutători.

Scanned with OKEN Scanner

Cuptoare cu rezistență cu încălzire directă. Rezistența de încălzire este chiar produsul care trebue încălzit. Aceste cuptoare au un randament mare, deoarece căldura se degajă chiar în interiorul produsului.

Cuptorul pentru fabricarea carborundumului (fig. 55) are, între cei doi electrozi, un miez cilindric de cărbune granulat, înconjurat de materia primă

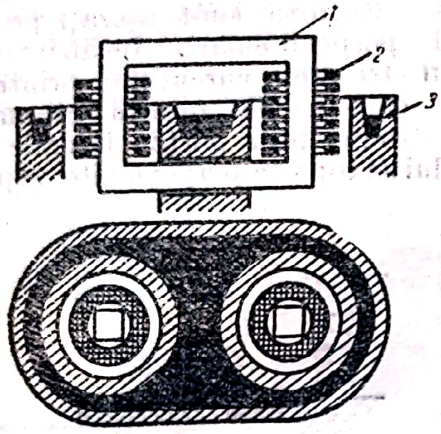


Fig. 57. Cuptor cu două inele orizontale:
1 — jug; *2* — circuit primar; *3* — cuptorul (circuitul secundar).

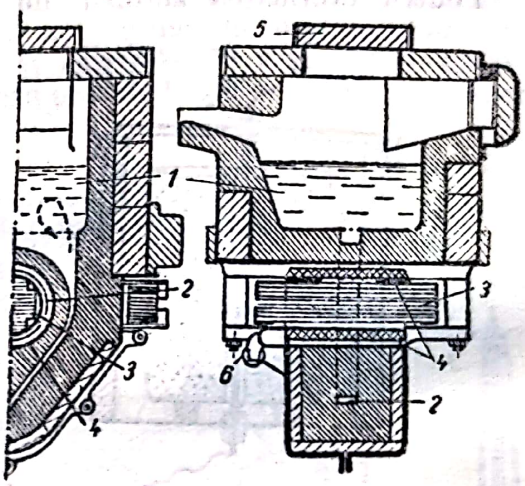


Fig. 58. Cuptor cu un inel vertical:
1 — baie; *2* — inel de topire cu înfășurare secundară; *3* — miezul transformatorului; *4* — înfășurarea primară; *5* — dispozitiv de închidere; *6* — aer de răcire.

(85—95% C (cocs de petrol) și bioxid de siliciu cât mai curat]. Se consumă, aproximativ, 7,5—12 kWh/kg.

La cuptorul pentru electrozi de grafit electrozii de cărbune brut se așează ca în fig. 56. Încălzirea se face la 2 200 — 2 600°C.

Încălzirea pieselor metalice se face direct numai în cazuri speciale. Pentru ca să se obțină intensitatea necesară, piesa trebue să fie lungă și cu secțiune mică.

Cuptoarele cu inducție, de joasă frecvență (cu miez de fier), folosesc pentru încălzire deasemenea efectul Joule, însă curentul se induce într'o spiră formată chiar din materialul de încălzit. De fapt, cuptoarele de joasă frecvență sunt transformatori în care secundarul este spira de material. Randamentul este dat de raportul dintre căldura desvoltată în spiră, Q_2, și căldura totală (în spiră și în circuitul primar), $Q_1 + Q_2$:

$$\eta = \frac{Q_2}{Q_1 + Q_2} = \frac{0{,}24\ R_2\ I_2^2\ t}{0{,}24\ t\ (R_1 I_1^2 + R_2\ I_2^2)}. \qquad (20)$$

Dacă numărul de spire primare este n, atunci $I_2 = n\ I_1$, și randamentul devine:

$$\eta = \frac{R_e\ n^2}{R_1 + R_2 n^2}.$$

Deci, randamentul crește cu termenul $R_2 n^2$. Deaceea, inelul secundar este îngustat pe o porțiune.

Valoarea maximă pentru căldură se obține când rezistența ohmică a secundarului este egală cu rezistența sa inductivă.

Frecvența variază între 3 și 50 per/s.

Avantajele sunt: produs uniform, datorită repartizării curenților induși în masa topită; arderi neglijabile ale materialului încălzit.

Desavantaje: se lucrează cu încărcătură lichidă, pentru a menține circuitul secundar închis. Instalația este costisitoare.

Cuptorul cu două inele (fig. 57) este un tip mai vechi; cuptorul cu canal vertical (fig. 58) are cameră mare, iar inelul este așezat dedesubt.

Circulația este foarte bună, datorită curenților de termosifon.

Cuptoarele sovietice ILO 0,3 și 0,6 sunt asemănătoare, însă au două canale secundare paralele.

Se fabrică și cuptoare cu

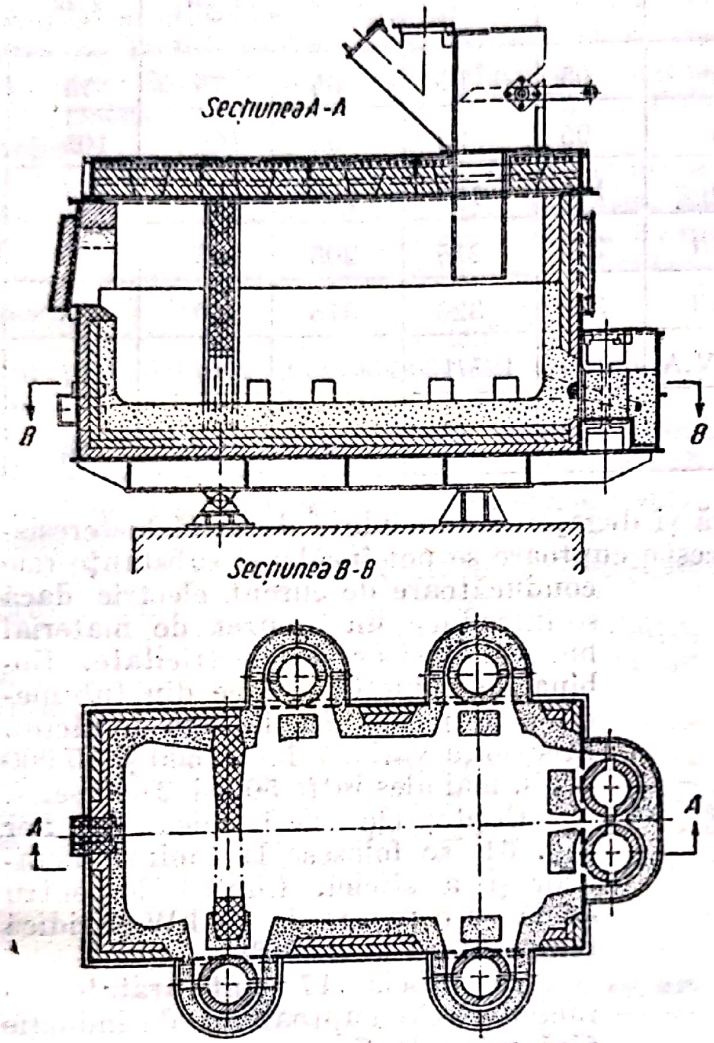


Fig. 59. Cuptor de inducție pentru topirea zincului catodic.

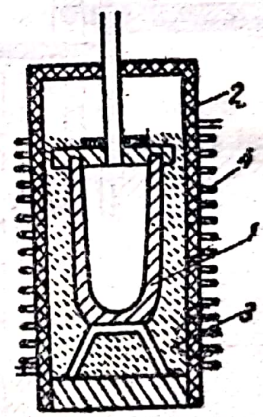


Fig. 60. Schema cuptorului de înaltă frecvență:
1 — creuzet de grafit; 2 — manta cilindrică; 3 — izolație; 4 — solenoid.

canele oblice, orizontale sau cu mai multe canale. Un exemplu este cuptorul cu șase canale din fig. 59.

Pentru topirea aluminiului se folosesc cuptoare cu canal vertical de 2 și de 6 t. Puterea este cuprinsă între 360 și 1 000 kW, iar consumul, între 460 și 450 kWh/t.

Cuptoarele de joasă frecvență se folosesc și la încălzirea bandajelor pentru roți de cale ferată, bandajul având rolul de secundar. In tabela 16 se dau caracteristicele cuptoarelor de joasă frecvență pentru alamă, cupru și nichel.

Cuptoare cu inducție, de înaltă frecvență (fără miez de fier). La aceste cuptoare (fig. 60, 61) creuzetul care conține materialul de încălzit este înconjurat de un solenoid prin care circulă curent de înaltă frecvență. Curenții Foucault induși în material îl pot încălzi la temperaturi înalte. Dacă materialul are

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 16

Caracteristicele cuptoarelor de joasă frecvență

Capacitatea		kg	300	600	1 000	1 500	2 000
Timpul de topire	Alamă	min	65	65	65	75	75
	Cupru	min	95	95	95	105	105
	Nichel	min	105	105	105	115	115
Consum specific	Alamă	kWh/t	220	215	205	195	190
	Cupru	kWh/t	330	320	315	310	305
Puterea cuptorului		kW/kV.A	65/80	125/160	200/250	250/310	350/440
Puterea necesară menținerii metalului topit		kW	12	18	22	26	30

și proprietăți magnetice se adaugă și degajarea de căldură datorită histeresisului până la punctul Curie. In aceste cuptoare se pot încălzi și substanțe rele conducătoare de curent electric dacă se introduce un creuzet de material bun conducător de electricitate. Bobina de inducție se face din tub metalic, prin care circulă apa de răcire. Frecvența variază între 500 și 10 000 per/s, mai ales între 500 și 2 000 per/s.

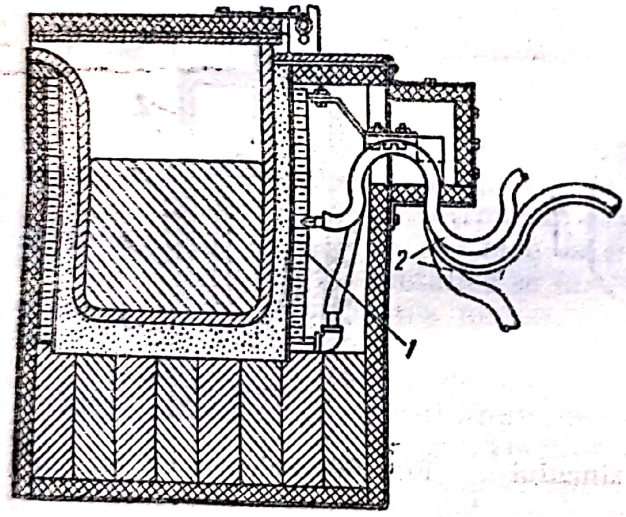


Fig. 61. Cuptor de inducție, fără miez de fier:
1 — inductor; *2* — furtun de cauciuc.

Cuptoarele fără miez de fier (fig. 61) se folosesc la topirea metalelor și a sticlei. Cuptoarele pentru sticlă au o putere de 10 kW și ridică temperatura la 2 000°C.

In tabela 17 sunt arătate caracteristicele cuptoarelor de inducție fără miez de fier.

Cuptoare cu încălzire dielectrică. O piesă așezată între armăturile unui condensator menținut la înaltă frecvență se încălzește, prin pierderi dielectrice, proporțional cu intensita-

Tabela 17

Caracteristicele cuptoarelor de inducție fără miez de fier

Capacitatea cuptorului t	Putere kW	Consum specific kWh/t
0,2—0,3	100	650—700
0,4—0,5	300	850
0,8—1,1	500	800

tea câmpului electric, cu frecvența curentului și cu proprietățile fizice ale piesei. Frecvența normală de lucru este de 0,5—100 MHz. Datorită încălzirii uniforme în toată masa materialului, aceste cuptoare sunt folosite în diferite ramuri ale industriei: în industria alimentară, la fierberea și sterilizarea produselor; în industria chimică, la încălzirea maselor plastice, la presare, la fabricarea sticlei triplex, la topirea sticlei, la vulcanizarea cauciucului; în industria abrazivilor; la uscarea lemnului, etc.

Deocamdată, procedeul de încălzire dielectrică se folosește numai pentru obiecte de valoare.

Cuptoare cu arc. La acest fel de cuptoare, transmiterea de căldură către corpurile de încălzit se face prin radiație. Ele pot fi considerate cu rezistență auxiliară, mediul gazos dintre electrozi având rolul de rezistență. Din cauza temperaturii înalte, electrodul se volatilizează și dă gazului conductivitate mare.

Cuptoarele cu arc se clasifică în:

1) cuptoare cu arc indirect (arcul se produce între electrozi, deasupra șarjei);

2) cuptoare cu arc direct (arcul se produce între electrozi și material);

3) cuptoare cu arc acoperit (cu ambii electrozi introduși în șarjă).

Cele mai utilizate cuptoare cu arc sunt cele trifazate, pentru încărcături între 3 și 10 t.

Avantaje: siguranță mare în funcționare; funcționare bună la procese intermitente; posibilitatea desulfurării.

Desavantaje: solicitare termică a bolții, din cauza arcului; pierderi mari prin radiație; randament mic; suprasarcini momentane, pierderi mari prin ardere.

Electrozii se fabrică din cărbune (amorf sau grafit), sau, pentru reacții între gaze, din metal (oțel, cupru, etc.). Condițiile pe care trebue să le îndeplinească electrozii sunt: să fie din material rezistent la temperatura de 3 500°C; să fie ieftini (deoarece uzura lor este rapidă); să aibe rezistență și conductivitate termică mică; să nu producă acțiuni chimice vătămătoare.

Tabela 18

Cuptoare cu arc direct

Produsul	Putere kW	Consum kWh/t
Carbură de calciu	500—15 000	3 600
Electrociment	200	400— 7 000
Ciment aluminos	—	800
Fosfor	—	7—13 000
Fontă de turnătorie	—	2 800— 3 000
Fontă pentru cuptorul Martin	—	2 300
Ferosiliciu 45%	—	6 000
75%	—	11 000
95%	—	16 000
Ferocrom 60—75%; 1% C	4 000	8 000—20 000
Feromangan 70—80%; 7% C	4 000	3 000— 4 000
Ferowolfram	1 500	7 000— 8 000
Ferofosfor 25%	—	5 000

Scanned with OKEN Scanner

Pentru economie de electrozi, uneori se lucrează cu electrozi continui, fabricați chiar deasupra cuptorului. Instalația se compune dintr'o armătură de tablă, în care materialul pentru electrodul crud este bătut continuu cu un piston.

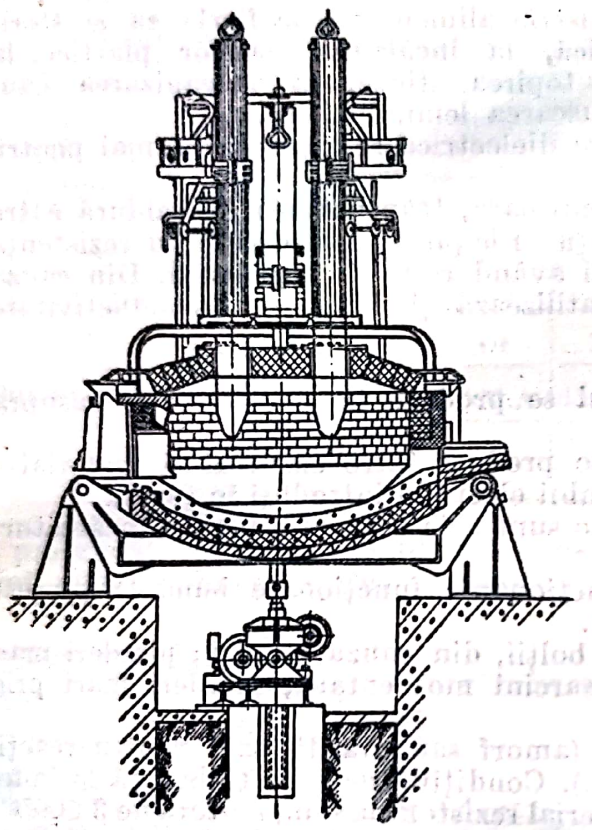


Fig. 62. Cuptor pentru extragerea nichelului.

La fabricarea cimentului Portland din sguri de furnal se obțin 70—100 t klinker/zi, lucrând la 1 700°C.

La extragerea nichelului din oxid (fig. 62) se lucrează cu cuptoare de 2 200 kW, cu un consum de 1 200 kWh/t și 21 kg electrozi/t. O șarjă durează 4 h.

In fig. 63 este reprezentat un cuptor pentru topirea minereurilor, iar în fig. 64, un cuptor pentru fabricarea fosforului. Consumul de energie este de 16—23 kWh/t fosfor.

Un cuptor utilizat la fabricarea carburii de calciu este reprezentat în fig. 65. Intensitatea curentului, la fabricarea carburii de calciu, este de 30 000—40 000 A. Consumul de curent este de 3 600 kWh/t carbid, iar consumul de electrozi, de 25 kg/t.

Cuptoare cu arc direct. Un tip de astfel de cuptor unde agitarea se face prin învârtirea cuptorului este reprezentat în fig. 66. In tabela 18 se dau caracteristicele unor cuptoare cu arc direct folosite în diferite industrii, iar în tabelele 19 și 20 caracteristicele cuptoarelor pentru topirea minereurilor de Cu-Ni și a celor pentru fabricarea oțelurilor.

Tabela 19

Cuptoare pentru topirea minereurilor de Cu-Ni

Putere, ... kW	2 500	8 000	12 000
Consum, ... kWh/t	600	531	800
Consum electrozi, ... kg/t	4	3	—

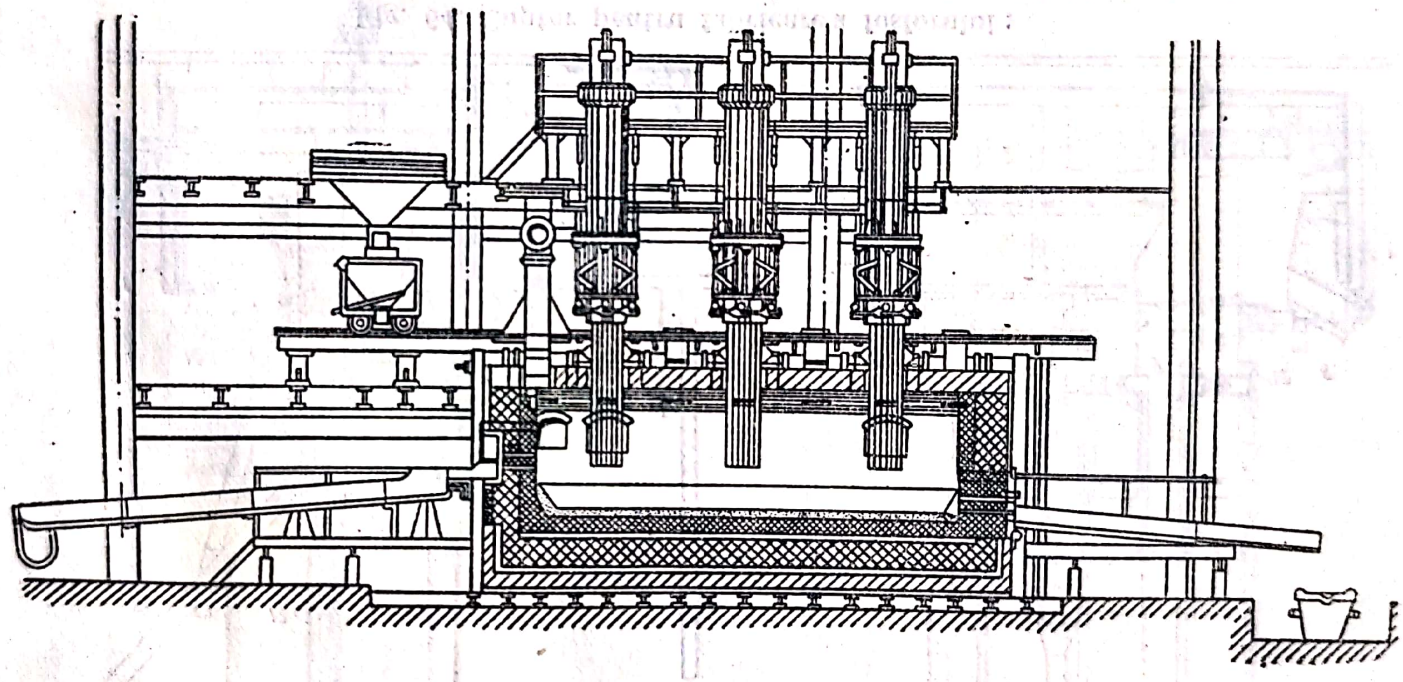


Fig. 63. Cuptor pentru topirea minereurilor.

Scanned with OKEN Scanner

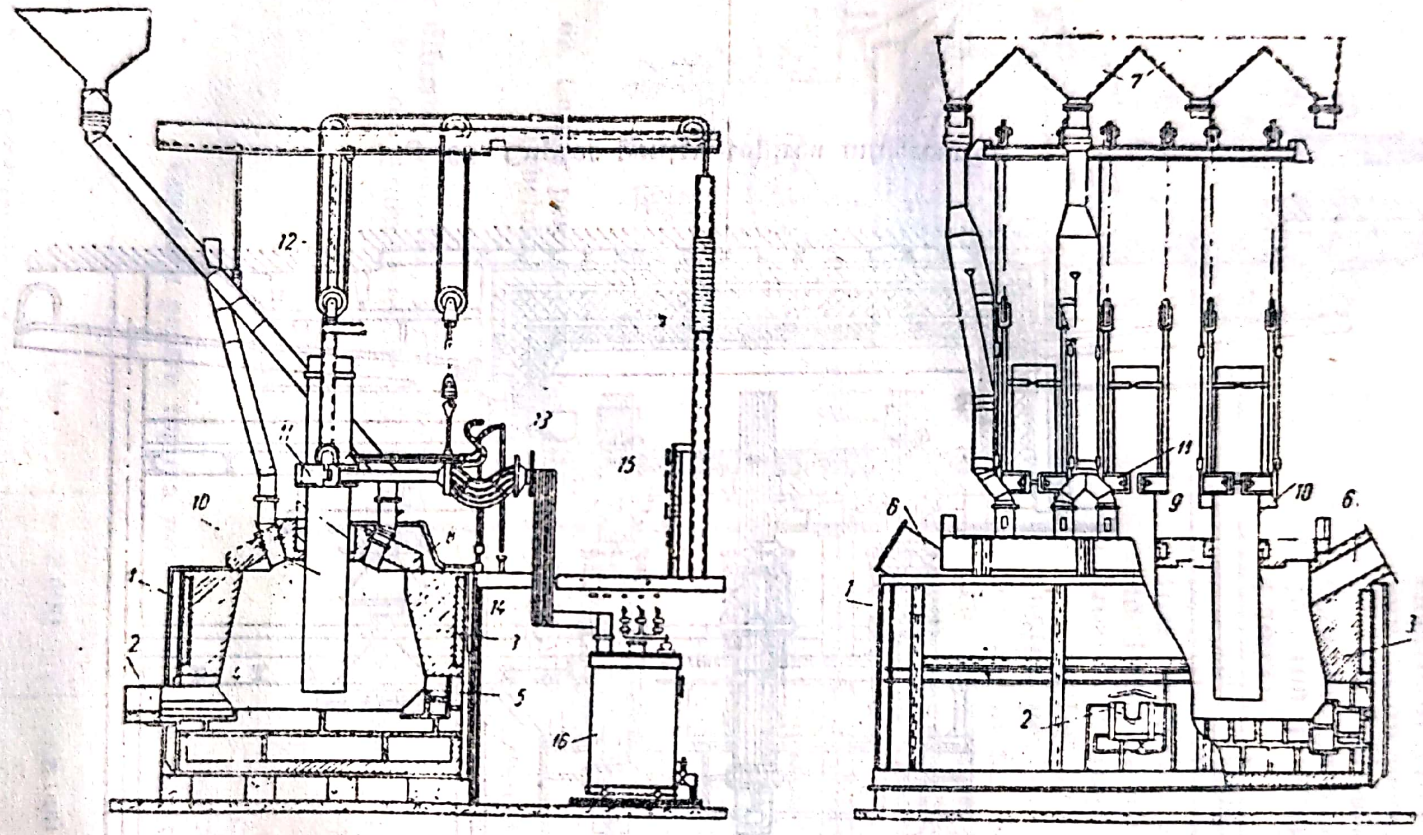


Fig. 64. Cuptor pentru fabricarea fosforului:

1 — carcasa cuptorului; *2* — jghiab pentru scurgerea sgurii; *3* — căptuşeală de cărămizi refractare; *4* — blocuri de cărbune; *5* — rosturi umplute cu cărbune; *6* — conductă pentru evacuarea gazelor; *7* — siloz; *8* — capac demontabil al cuptorului; *9* — inele de etanşare; *10* — electrozi; *11* — suporţi pentru electrozi; *12* — macara; *13* — cabluri de cupru flexibile; *14* — baie dela transformator; *15* — tablou de control; *16* — transformator.

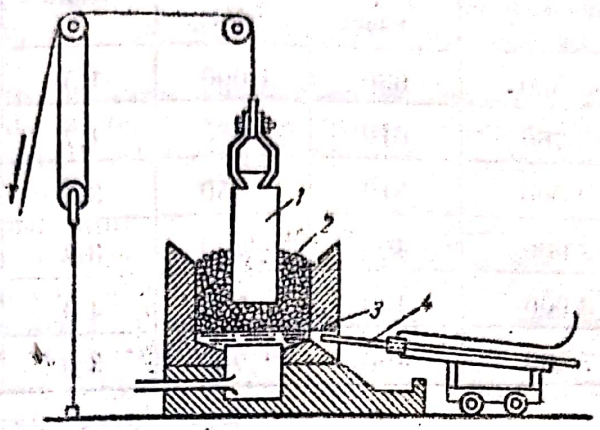


Fig. 65. Cuptor pentru fabricarea carburii de calciu:

1 — electrod; *2* — cărbune şi var; *3* — carbură de calciu topită; *4* — dispozitiv pentru producerea arcului electric la golirea carburii din cuptor.

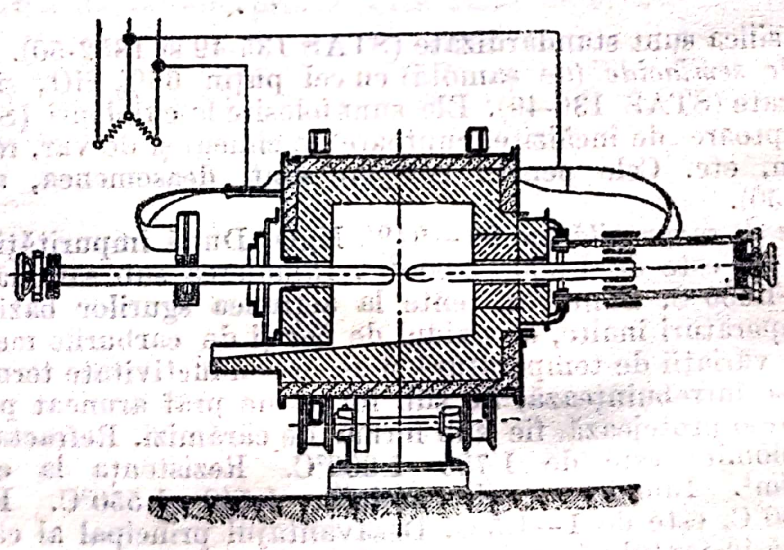


Fig. 66. Cuptor cu arc direct pentru extragerea fontei.

Tabela 20

Cuptoare cu arc pentru oțel

Capacitatea t	Puterea kW	Consum mediu, kWh/t		Durata topirii h	Șarje/24 h	Consum de electrozi kg/t
		topire	total			
0,5	400— 500	630	1 000	1,5	8	8—13
1	600— 700	610	965	1,7	8	8—13
6	1 400—2 000	510	850	3,5	6	5—9
10	2 000—3 000	460	800	3,8	5	5—9
15	2 400—3 900	420	740	4,0	4	5—9
25	4 250—7 500	400	700	4,0	3	—

MATERIALE PENTRU CONSTRUCȚIA CUPTOARELOR

Materialele refractare se deformează la o temperatură între 1 580 și 1 770°C. Materialele la care deformarea începe peste 1 770°C se numesc superrefractare.

Refractarele silicioase conțin cel puțin 90% SiO_2. Aceste cărămizi acide se mai numesc silica sau dinas și sunt bune pentru zidării care nu suferă schimbări dese de temperatură, deoarece se uzează repede. Refractaritatea lor trebue să fie peste 1 690°C, iar rezistența la compresiune, peste 150 kgf/cm².

Șgurile bazice, cenușa combustibilului, oxizii metalici și eventuale alcalii volatilizate din șarjă (cuptoare de sticlă) atacă zidăria dinas, dând silicați ușor fuzibili.

Produsele silica sunt standardizate (STAS 135-49 și 1852-50).

Refractarele semiacide (de șamotă) cu cel puțin 65% SiO_2 și 30% Al_2O_3 sunt standardizate (STAS 136-49). Ele sunt folosite la cubilouri (STAS 1858-50 și 1627-50), cuptoare de încălzire, cuptoare de ciment și de var, recuperatoare, canale de fum, etc. Cele pentru cowpere sunt, deasemenea, standardizate (STAS 1505 - 50).

Cărămizile de magnezită au 90—94% MgO. După impuritățile conținute, refractaritatea lor este de 1 800—2 000°C. Inmuierea sub sarcină este relativ joasă : 1 450—1 600°C. Sunt rezistente la acțiunea șgurilor bazice, dar sunt atacate, la temperaturi înalte, de oxidul de fier și de carburile metalelor grele. Ele nu suportă variații de temperatură și au o conductivitate termică ridicată.

Dolomita se întrebuințează, fie sub formă de praf aruncat pe vatra cuptoarelor, pe care o protejează, fie sub formă de cărămizi. Refractaritatea cărămizilor de dolomită este de 1 780—1 800°C. Rezistența la compresiune : 500—700 kgf/m². Inmuierea sub sarcină : 1 540—1 550°C. Retragerea la ardere, la 1 700°C, este de 1—1,5%. Desavantajul principal al cărămizilor de dolomită constă în faptul că oxidul de calciu din ele se hidratează și absoarbe bioxid de carbon. Pentru dolomita calcinată există STAS 1426 - 50.

Talcul ars la 1 000—1 300°C are refractaritatea de 1 560—1 600°C. Rezistența la compresiune este de 125 kgf/cm², pe care o menține până la 1 350—1 400°C. Rezistă bine la acțiunea șgurilor de fier. Are mare stabilitate termică. Este folosit la căptușirea cuptoarelor de încălzire.

Cromita are mare stabilitate termică și rezistă bine atât la acțiunea șgurilor acide, cât și a celor bazice. Nu suportă contactul cu reducători. Inmuierea sub sarcină : 1 450°C.

Scanned with OKEN Scanner

Refractarele cromomagnezitice au aproximativ 50% MgO şi 21% Cr_2O_3. Rezistenţa la compresiune atinge 480 kgf/cm². Au stabilitate termică mică.

Carborundumul (CSi) este un material superrefractar. Refractaritatea variază între 1 860 şi 2 200°C. Rezistenţa la compresiune este de 900 kgf/cm². Inmuierea sub sarcină este peste 1 750°C. Se întrebuinţează la confecţionarea de plăci pentru mufe, la căptuşeală pentru cuptoare electrice, la recuperatoare, etc.

Corhartul este un material superrefractar, cu 70—72% Al_2O_3, care are greutatea specifică de 3 100 kg/m³ şi temperatura de început de înmuiere 1 800°C. Este întrebuinţat, sub formă de blocuri, la construirea bazinelor pentru cuptoarele de topit sticla.

Betoanele refractare sunt confecţionate din ciment aluminos, apă şi balast de şamotă, cromită sau cromomagnezită. Prezintă avantajul că nu au rosturi. Se întrebuinţează până la 500°C, dar betoane speciale pot ajunge şi la 1 000°C.

Cărămizile de construcţie sunt izolatoare şi pot fi întrebuinţate şi la părţile cuptoarelor care nu ating temperaturi peste 600°C.

Pietrele brute sunt folosite la fundaţii.

Materialele izolante întrebuinţate sunt:

Diatomita, întrebuinţată sub formă de cărămizi sau de praf. Se introduce între zidăria refractară şi cea roşie sau între zidăria refractară şi carcasa metalică a cuptorului. Cărămizile de diatomită au conductivitatea termică redusă ($\lambda = 0{,}05—0{,}2$ kcal/m·h·grd).

Diatomita este standardizată (STAS 1427 - 50). Pentru cărămizile de diatomită există STAS 1836 - 50.

Asbestul are greutatea specifică de 500—800 kgf/m³, iar conductivitatea termică, de 0,03—0,15 kcal/m·h·grd. Poate fi folosit până la 700°C, sub formă de plăci sau de ţesături.

Vata minerală are conductivitatea termică de 0,05 kcal/m·h·grd. Este folosită sub formă de saltele, prinse între plase de sârmă. Nu suportă trepidaţii, deoarece se mărunţeşte şi cade din plasa în care a fost fixată.

Nisipul uscat este întrebuinţat, uneori, însă are o bună conductivitate termică ($\lambda = 0{,}28$ kcal/m·h·grd) şi, prin tasare, produce împingeri dăunătoare între zidăria refractară şi zidăria de construcţie.

BIBLIOGRAFIA GENERALĂ

Casatchin A. G.: Procese şi aparate principale în tehnologia chimică, trad. din l. rusă, Editura Tehnică, Bucureşti, 1953.

Pavlov C. F., Romancov P. G., Malcov M. P., Noscov A. A.: Exerciţii şi probleme la cursul de procese şi aparate din tehnologia chimică, trad. din l. rusă, Editura Tehnică, Bucureşti, 1952.

Ullmann's. Enciclopodi e der Technischen chemic, cd. III. Berlin 1950.

Ministerul Construcţiei de Maşini şi Aparate al U.R.S.S.: Calcularea, construirea şi studiul aparatelor şi maşinilor pentru industria chimică, trad, din l. rusă, I.D.T., Bucureşti.

BIBLIOGRAFIA SPECIALĂ PE CAPITOLE

XXII. Procese bazate pe difuziune

Levici V. G.: Hidrodinamica fizico-chimică, Editura Academiei de Ştiinţe a U.R.S.S., Moscova, 1952.

Marinin A. V.: Coeficientul de difuziune al alcoolilor normali şi acizilor graşi în soluţii, Jurnal fizicescoi himii nr. 12/53.

Juc I. P.: Despre influenţa temperaturii asupra vitezei difuziuni reactive, Jurnal fizicescoi himii nr. 2/52.

Borescov G. C., Slinco M. G.: Despre cinetica reacţiilor catalitice reversibile în domeniul difuziunii interne, Jurnal fizicescoi himii nr. 2/52.

XXIII. Adsorbţia gazelor

Timofeev D. P.: Despre ecuaţia cineticii adsorbţiei pentru cărbune activ, Jurnal fizicescoi himii nr. 11/53.

Volchenştein F. F.: Cu privire la teoria adsorbţiei activate, Jurnal fizicescoi himii nr. 2/53.

Cobozev N. I.: Despre teoria supratensiunii hidrogenului pe baza de adsorbţie, Jurnal fizicescoi himii nr. 3/52.

Taubman A. B.: Despre structura straturilor de adsorbţie în soluţii apoase diluate, Jurnal fizicescoi himii nr. 3/52.

Scanned with OKEN Scanner

XXV. Distilare şi rectificare

Bagaturov S. A. : Distilarea şi rectificarea soluţiilor neideale, Aznefteizdat, Bacu, 1951.
Rozengard I. M.: Tehnica distilării şi rectificării în laborator, Goshimizdat, Moscova, 1950.
Ghelperin N. I.: Distilare şi rectificare, Goshimizdat, Moscova, 1947.
Artemov I. S.: O nouă metodă de distilarea lichidelor, Zavodscaia laboratoria nr. 2/50.

XXVI. Uscarea

Filonenco G. C., Lebedev P. D.: Instalaţii de uscare, Gosenergoizdat, Moscova, 1952.
Gorodov A. I.: Uscătorii tubulare cu abur la fabricile de brichete de cărbuni, Ugletehizdat, Moscova, 1953.
Voronţov I. I.: Uscarea în industria chimică, Goshimizdat, Moscova, 1951.
Lâcov A. V.: Teoria uscării, Gosenergoizdat, Moscova, 1950.
Lurie M. I.: Uscarea, Gosenergoizdat, Moscova, 1948.
Fedorov N. M.: Uscarea prin raze infraroşii, Promâşlenaia energetica nr. 14—15/48.

XXVIII. Absorbţia

Ram M. V.: Procese de absorbţie în industria chimică, Goshimizdat, Moscova, 1951.
Virozob I. V., Tahtamâşev E. I., Ţiperovici M. V.: Utilajul mecanic al uzinelor cocso-chimice, Metalurghizdat, Moscova, 1952.
Atroscenco V. I., Carghin S. I.: Tehnologia acidului azotic, Goshimizdat, Moscova, 1949.
Pozin M. E.: Despre viteza de absorbţie însoţită de reacţii chimice reversibile, Jurnal pricladnoi himii nr. 8/49.

XXIX. Frigotehnica

Comarov N. S.: Frigul, Pişcepromizdat, Moscova, 1953.
Maşinostroenie, vol. XII, Maşghiz, Moscova, 1948.
Malcov M. P., Pavlov C. F.: Indicator asupra obţinerii temperaturilor foarte joase, Oghiz-Gostehizdat, Moscova, 1947.
Gherş S. I.: Răcirea adâncă, vol. I, Sovietscaia cniga, Moscova, 1947.
Pohlman: Taschenbuch für Kältetechnicke, ed. 13, Hamburg, 1950.

XXX. Tehnica vidului înalt

Guthrie A. şi Wakerling R.: Utilajul şi tehnica vidului, trad. din l. engleză, Inostrannia literatura, Moscova, 1951.
Cafarov V. V.: Procese de amestecare în mediu lichid, Goshimizdat, Moscova, 1945.

XXXI. Tehnica presiunilor înalte

Corndorf B. A.: Tehnica presiunilor înalte în chimie, Goshimizdat, Moscova 1952.

Ţiclis D. S.: Tehnica cercetărilor fizico-chimice la presiunile înalte, Goshimizdat, Moscova, 1951.

XXXII. Cataliza

Dolgov B. N.: Cataliza în chimia organică, Goshimizdat, Moscova, 1949.
Carghin S. I., Petunov S. P., Mitropolschi I. S.: Fabricarea acidului azotic, Goshimizdat, Moscova, 1949.
Chipermann S. L., Rîbacova N. A., Temchin M. I.: Reducerea catalizatorului cu actomic hidrogen, Jurnal fizicescoi himii nr. 5/52.
Oborin V. I.: Cu privire la problema teoriei acţiunii catalizatorilor de cracare a hidrocarburilor, Jurnal fizicescoi himii nr. 4/52.

XXXIII. Aparate de măsură şi control

Nichitin A. V.: Instrumente de control şi măsurare în prelucrarea ţiţeiului, trad. din l. rusă, Editura Tehnică, Bucureşti, 1952.
Malicov S. F.: Introducere în tehnica măsurării, trad, din l. rusă, I.D.T., Bucureşti, 1952.
Iohovschi M. C.: Tehnica măsurării presiunii şi vidului, trad. din l. rusă, Editura Tehnică, Bucureşti, 1951.
Rudîchin G. A.: Tehnica măsurării dimensiunilor în industria de maşini, Maşghiz, Moscova, 1953.
Preciziunea şi tehnica măsurării în industria de maşini, Maşghiz, Moscova, 1953.
Anders V. R.: Aparate de control şi de măsură din rafinăriile de petrol, Gostehizdat, Moscova, 1952.
Livanov A. C.: Aparate de control, de măsurat şi de reglare a conductelor de gaze, Editura Ministerului Gospodăriilor Comunale, Moscova, 1950.
Pavlov M. P.: Tehnica măsurării vitezelor şi timpului, Maşghiz, Moscova, 1950.
Şcepchin I. I.: Aparate de măsură, control şi reglare în industria chimică, Goshimizdat, Moscova, 1945.

XXXIV. Coroziunea

Pavel Dorin: Problema cavitaţiunilor şi a coroziunilor, Bucureşti, 1928.
Clinov I. I.: Coroziunea aparaturii chimice şi materiale anticorosive, trad. din l. rusă, Editura Tehnică, Bucureşti, 1952.
Manualul inginerului mecanic, vol. III, Editura Tehnică, Bucureşti, 1952.
Ţicherman L. I.: Lupta împotriva coroziunii conductelor metalice subterane, trad. din l. rusă, I.D.T., Bucureşti, 1952.
Iampolschi A. M.: Protecţia metalelor contra coroziunii, trad. din l. rusă, Editura Tehnică, Bucureşti, 1950.
Pritula V. A.: Protecţia catodică contra coroziunii a conductelor de pământ, trad. din l. rusă, I.D.T., Bucureşti.
Riabcencov A. V.: Rezistenţa oţelului la coroziune, Maşghiz, Moscova, 1953.
Mărirea rezistenţelor la coroziune a pieselor de maşini prin prelucrarea suprafeţei, Maşghiz, Moscova, 1953.
Studii asupra coroziunii metalelor, Editura Academiei de Ştiinţe a U.R.S.S., Moscova, 1952.
Bahvalov G. T., Turcovscaia A. B.: Indreptar pentru lucrările de laborator cu privire la coroziunea metalelor şi galvanostegia, Metalurghizdat, Moscova, 1952.
Poliacov C. A.: Materiale nemetalice rezistente la coroziunea chimică, Goshimizdat, Moscova, 1952.

Scanned with OKEN Scanner

Manualul mecanicului din uzinele chimice, Goshimizdat, Moscova, 1952.
Achimov.: Bazele studiului coroziunii şi protecţia metalelor, Metalurghizdat, Moscova, 1946.

XXXV. Cuptoare industriale

Mihailenco A. I.: Combustibil şi cuptoare metalurgice, trad. din l. rusă, Editura Tehnică, Bucureşti, 1951.
Manualul inginerului mecanic, vol. II, Editura Tehnică, Bucureşti, 1951.
Butt I. M., Duderov G. N., Matveev M. A.: Tehnologia generală a silicaţilor, Promstroizdat, Moscova, 1950.
Agroschin A. A.: Circulaţia gazelor şi cedarea de căldură în cuptoarele de cocs, Editura Academiei de Ştiinţe a U.R.S.S., 1949.
Deşalit G. I.: Curs de tehnologia chimică a fabricării cocsului, Metalurghizdat, Moscova, 1947.

Scanned with OKEN Scanner

INDEX ALFABETIC
pentru volumele III și IV

A

Absorbant, consumul de 950
Absorbție 936, 898
—, aparatură 956
—, calculul suprafeței de contact 951, 955
—, cinetica proceselor de 943
—, gaze 936
—, volumul coloanelor de umplutură 955
Absorbțiometrul 1424
Abur, diagrama t,i,s 77
—, mărimi de stare 75
Accelerație, expresie dimensională 6
Acidometrul Șișelov 1400
— UGIPH 1401
Acid sulfuric, presiunea de vapori 812
Acilare 1369
Acțiunea de catalizatori 1340
— de promotori 1340
Activare catalizatori 1359
—, energia de 1307
Activitate catalitică 1337
— —, expresie dimensională 6
Acumulatori de presiune 642
— — de aer comprimat 643
— — cu greutăți 642
— —, stație de 643
Absorbant 1154
—, activitate dinamică 1154
—, activitate statică 1154
Adsorber pentru cărbune activ 1159
Adsorbție 1151, 1329
—, aplicații tehnice 1154
—, isoterma de 1152
—, teoria chimică 1153
—, teoria potențialului de 1152
—, viteza de 1153
Aer, conținut de umezeală 30, 1091
—, parametri 1092
—, starea higrometrică 1090
Aer umed 30
— —, entalpia 76
— —, stare 78
— —, volum specific 31
Aer uscat, constante fizice 728
Agenți frigorigeni 1161
Agitare 445
Agitatoare cu aer 448
Agitatoare cu arbore vertical și elice simplă 467
Agitatoare cu bandă elicoidală 467, 470
— cu elice în tub vertical 467, 469
— elicoidale 467
— laterale 467
— portabile 467, 468
— centrifuge sau turbină
—, diagrame pentru calculul puterii 471
— simple 472
— cu stator 472
— prin curgerea fluidelor 451
— cu circulație exterioară 451
—, coloane cu talere 451
— cu orificii sau cu șicane 451
— cu turnuri 451
— dreptunghiulare 460
— cu ancoră 461
— cu brațe perpendiculare pe arbore 461
— cu brațe și șicane 461
— cu mișcări duble 461
— încercări de laborator 484
— Mammut 450
— planetare 461
— umblătoare 461
Alcoolize 1369
Alfatron 1221
Alimente, congelare 1195
—, călduri specifice 1196
Allweiler, pompe 341
Alunecare, viteza de 1146
Amagat, legea lui 28
Ambalaje 171
Ambalare, generalități 104
Amestecare 445
—, gaze 479
—, lichide 479, 480
—,— cu gaze 480
—,— cu solide 481
—, paste 481
—, solide 484
Amestecătoare, alegere 477

Scanned with OKEN Scanner

Amestecătoare cu arbore oblic 475
— cu ax în diagonală 475
Amestecătoare cu braţe 451
—, puterea de regim 452
—, puterea de pornire 458
— cu conturi 475
— diverse 476
— cu elice 463
—, — nomogramă pentru calculul puterii 466
— cu piston 476
— cu raclete 461
— cu tambur 474
—, tipuri de 448
— cu vas învârtitor 461
Amestecuri binare 1004
— azeotropice 1004
— bilanţuri termice 1038
— lichide nemiscibile 1006
— lchide parţial miscibile 1013
— omoazeotropice 1004
— separare 1014
— frigorigene 1162
— de gaze 28
— normale 1000
— cu mai mulţi componenţi 1044
—, distilare simplă discontinuă 1044
—, rectificare continuă 1045
— ternare 1039
—, coloane cu acţiune continuă 1042
—, distilare discontinuă 1040
—, rezolvarea grafică a problemelor 40
Amoniac, compresoare de 1184
Amorsarea pompei centrifuge 364
Amortizare, vas de 336
—, principiu de funcţionare al camerei de 337
Analiza dimensională, 5,6
— gazelor, aparate pentru 1412
—, —, aparate automate 1413
— —, analizorul Duplex 1414
— —, — GG 1414
— —, — GK 1414
Analizoare chimice pentru gaze 1413
— electrice 1416
— mecanice 1416
Antrenarea cu vapori de apă 1008
Antufiev, formula lui 745
Apa, constante fizice 730, 778
—, mărimi de stare 75
Aparat de analiză a gazelor 1412
— de contact, cu catalizatorul aşezat în straturi 1367
— pentru determinarea pH-ului 1418,1420
Aparat de extracţie 991
Aparate de măsură şi control 1374
— — —, clasificare 1375
— — —, condiţii 1374
— pentru măsurarea vitezei de reacţie, 1305, 1306
Aparatul Orsat 1413
Apiezon, chit 1224
—, unsoare 1224
Arc electric 782
—, releu 1433
Ardere fără flacără 770
— în suspensie 1547
Argile adsorbante 1155
Armstrong, efectul 1278
Aroclov, proprietăţi 778
Arrhenius, ecuaţia lui 1336
—, teoria lui 1307
Asbest 1563
Ascama, releu 1433, 1434
Ascensoare 114
Assmann, psihrometrul lui 79
Atom gram 19
Atomizare 673
Atomizoare 818
Autocar 109
Autocatalitice, reacţii 1286
Autoclavă, aparatură auxiliară 1264
—, calcul corp 1237
— ,calcul flanşe rotunde 1252
—, dispozitive etanşare piese mobile 1255
— —, închidere şi îmbinare 1244, 1248—1252
Autoclavă cu agitator ancoră 1246
— de laborator 1245
—, calcul capac 1276
— calcul flanşe 1277
—, dimensionare 1274
—, exemplu calcul 1271
— cu statorul motorului în interior 1246

B

Bacinski, formula lui 253
Băi metalice topite 780
Balanţă automată cu cupă basculantă 1389
— — — şi fund basculant 1389
— — electromagnetică 1390
Balanţa inelară cu lichid 1379
— pentru transportor cu bandă 1390
Balandin A. A., teoria adsorbţiei catalitice a lui 1339
Bandă pentru construcţia autoclavelor 1244

Baraje 280
Barieră de potenţial 1315
— punct de 1312
Barometric, condensator 844, 845
Barometrică, presiunea 30
Barostat 1191
Bauxita adsorbantă 1155
Bazin, formula lui 272
Beer, legea lui 1421
Benzi de absorbţie, abur 764
— —, bioxid de carbon 764
Bere, fabricare 1198
Berl, corpuri 992
Bernoulli, teorema lui 255, 269
Beta, filtrul 701
Betoane refractare, 1563
Bicromat de sodiu, schema de fabricaţie 2
Bilanţul materialelor 16
— parţial 17
— total 17
— termic 43
— —, cristalizare 858
— —, cuptoare 1510
— —, —, căldura utilă 1511
— —, —, pierderi de căldură 1511
— —, evaporatoare 830, 835
Bituminizare 1466
Blază de distilare 1064
— sublimare 883
Bolşevic, filtrul 522
Boltzmann, legea lui 755
Bornă electrică pentru coloane de sinteză 1267
Bourdon, monometrul lui 278, 1383
Brichetare, prese de 648
Bulgări materiale, mărime 588
Buncăre 165

C

Căderea corpurilor 9
Căderea de presiune în curgerea turbulentă a fluidelor 10
— — presiune datorită frecării 267
Cafarov V.V., ecuaţia lui 990
—, metoda lui 447
Calandre 476
Calea de reacţie 1308
Calculul stoechiometric 18
— teoretic al energiei de activare 1313
Căldura de adsorbţie 1332
— diferenţială de adsorbţie 1320
— de evaporare, expresie dimensională 6
— latentă 47, 63
— molară 60, 61
Căldură sensibilă, 47, 55
Căldură specifică 6, 55
— —, corpuri solide 56
— —, gaze 58
— — lichide 58
— —, medie 58
— —, soluţii 58
Călduri de topire, diferite substanţe 64
Camera de amortizare, principiu 337
— de desprăfuire 684
Câmp electric 703
Canale, pante 273
— de fum la cuptoare 1508
Cântărirea 1388
Capacitate calorică 55
— —, expresie dimensională 6
— frigorifică 1163
— specifică volumetrică 1167
Caracteristica de funcţionare, pompe centrifuge 347, 354
Carcasa ventilatoare 434
Carborundum 1563
Cărbune activ 1157
— —, instalaţie de adsorbţie cu 1159
Cărbune de oase 1157
Carnot, ciclu 1171
Casatchin A. G., calcule filtrare 533
Cataliza 1278
—, cinetica de reacţie 1278
—, fazele reacţiei 1327
—, promotori de 1339
—, suporţi de 1339
Catalizatori 1327
—, activare 1359
— pentru acilare 1369
— pentru alcoolize 1369
Catalizatori, analiza suprafeţei 1343
—, caracteristici comune 1327
—, coeficientul de activitate al 1335
— pentru condensare 1373
—, condiţii de comparaţie 1356
—, controlul temperaturi în stratul de 1365
— pentru dehidratare 1368
— pentru dehidrogenare 1372
—, determinarea structurii cristaline 1345
—, — — superficiale 1345
—, — transformărilor chimice în 1344
—, — efectul promotorului asupra densităţii 1343
—, — factorii ce influenţează activitatea 1346
— pentru fixarea azotului 1373
— pentru halogenare 1373

Scanned with OKEN Scanner

Troliu de mână 113
Trouton, legea lui 64
Tub de cataliză 1365
Tuburi manometrice înclinate 277
Tuburi de transport, diagrama debitelor 129
Tub Venturi 292, 1395
Turaţia specifică 352, 420
Turboaspiratoare 474
Turbocompresoare 405
—, caracteristice 416
—, comparaţie cu pompele centrifuge 419
—, cu mai multe trepte 414
—, ecuaţia fundamentală 411
—, exemple constructive 423
—, lucrul în paralel 418
—, noţiuni fundamentale 408
—, răcirea lor 415
Turbodispersoare 472
Turbureli 486
Turilă 957
Turn de extracţie 992
— — —, calculul înălţimii 986
— — —, — secţiunii 986
— — —, — volumului 990
— — — de răcire 784
— de spălare 696
— cu umplutură 451
T.G.C.L. — măsurător de praf 723

U

Umiditate critică 1110
— —de echilibru 1110
— —precipitate filtre 528
Umezeala relativă 30
Ungere compresoare 401
Unităţi de măsură în tehnica vidului 1205
Uscarea 1090
— în circuit închis 1107
— în condiţii constante 1111
— în condiţii variabile 1114
—, curba de 1108
— prin curenţi induşi 1142, 143
— gaze 1143
— — — prin absorbţie 1146
— — — prin adsorbţie 1143
— — — prin răcire 1144
—, instalaţii de 1118
—, metode de 1090
—, perioada vitezei constante 1111
— — — descrescânde 1110, 1112
—, pierderi dielectrice 1143
— cu preîncălzirea aerului în camera de uscare 1103
Uscarea cu preîncălzirea intermediară a agentului de uscare 1106
Uscarea cu recircularea agentului de uscare 1105, 1107
Uscarea statica procesului de 1092
—, turnuri de 1315
—, variantele procesului de 1103
—, viteza procesului de 1107, 1110
Uscător cu aer, bilanţ de materiale 1093
— — —, bilanţ termic 1095
— — —, calcul consum specific 1097
— — —, calcul cu ajutorul diagramei Ramzin 1097
Uscător cu aer real, calcul consum specific 1098, 1101
Uscător cu aer, schemă principiu 784
— — —, teoretic 1096. 1097
Uscătoare Aeroform 1133
— combinate 1124
— cu agitare mecanică 1133
— — amestecătoare 1134
— — bandă 1123
— — benzi multiple 1123
— — bucle 1122
— — cameră 1119
— — cilindri 1132
— prin curenţi de înaltă frecvenţă, 1142
— cu încălzire indirectă 1126
— cu plasă 1124
— prin pulverizare 1137
— pneumatice 1138
— —cu curent de aer cu două silozuri 1139
Uscătoare pneumatice pentru recuperarea deşeurilor din ape reziduale 1139
Uscător cu raclete 1133
— cu raze infraroşii 1140
— rotative 1125
— — cu suflare transversală prin material 1128
Uscătoare rotative tubular 1129
— tunel 1119
— — cu conducte înclinate 1120
— — repartizarea ventilatoarelor 1121
— turbină 1136

V

Vacuummetre 1380, 1219
— bazate pe termoconductivitatea mediului 1382
Vagonete basculante 108
Val 20

E R A T Ă

Pag. și rândul	In loc de	Se va citi	Din vina :
917, r. 5 de jos	$= \frac{\rho w \delta}{\tau_0}$	$- \frac{\rho w \delta}{\tau_0}$	Editurii
919, r. 7 de ios	$\frac{f_0}{2} P_{r'} - 1/2$	$\frac{f_0}{2} P_{r'} \frac{1}{2}$	,,
990, form. 38	$\frac{G_d}{G_c} = \left(\frac{\gamma_a}{\gamma_d}\right)^{0,5} f(\ldots$	$\frac{G_d}{G_c} = \left(\frac{\gamma_d}{\gamma_c}\right)^{0,5} f(\ldots$	,,
1019, r. 15 de jos	$R' = R + F/D$	$R' = F + R$	,,
1048 tabela col 11	Compoziția x_{A_2}	Compoziția x_{A_2} Fracție molară	Tipografiei
1054, r. 21	(123)	(120)	Editurii
1112, form. 34	4,25 α	4,35 α	,,
1113. r. 18	$(w = w_e)_t$	$(w - w_e)_t$	,,
1170, r. 11	cal/kWh	kcal/kWh	,,
1193, r, 13	10—20	10—12	,,
1199, r. 6	2...3°C	—2...3°C	,,
1209	Tabela 2 se citește în continuare pe pag. 1210		Tipografiei
1222	$3{,}75 \cdot 10^{-3}$ l/h	$3{,}75 \cdot 10^{3}$ l/h	Editurii
1270, fig. 37	pirometrului	manometrului	,,
1277, r. 16	$\sigma_{s/r} = \frac{4P}{(d_2^1 - d_2^2)z} = \frac{4 \cdot 19000}{(11{,}3^2 - 11{,}01^2)28}$ 129 kgf/cm²		,,
	$\sigma_{s/r} = \frac{4\pi}{\pi(d_1^2 - d_2^2)z} = \frac{4 \cdot 19000}{3{,}14(11{,}3^2 - 11{,}01^2)28} = 116$ kgf/cm²		
1281, form. 6	$\frac{K\Phi_A n_A \pi}{n_t}$	$r = \frac{K\Phi_A n \pi}{n_t}$	Editurii
1297, r. 9 de jos	g/cm·s	g/cm²·s	,,
1310, r. 3 de jos	$\mathcal{Q}_2$	$\mathcal{Q}$	,,
1326, form. 112	$k_c = c \frac{K_B T}{h} \frac{Q^{\neq}}{Q_A Q_B Q_S} e^{-E_c/RT}$		,,
	$K_c = c_S \frac{K_B T}{h} \frac{Q^{\neq}}{Q_A Q_B Q_S} e^{-E_c/RT}$		

Pag. și rândul	In loc de	Se va citi	Din vina
1328, r. 8 de jos	modului	modulului	Editurii
1336, form. 124	ae^{-E_0RT}	$ae^{-E_0/RT}$	Tipografiei
1357, r. 7	$3 : \leqslant 1$	$\leqslant 3 : 1$	Editurii
1358, r. 3	pectizare	peptizare	,,
1372, r. 3	$C_nH_{2n} + 1$ OH	$C_nH_{2n+1}OH$	Tipografiei
1376, r. 29	ritmit	corelată	Editurii
1391, r. 13	automatizare	amortizare	,,
1400, r. 1 jos	goluri	goliri	,,
1510, r. 5	$\gamma_{go} = \gamma_{go}$	$\gamma_{ao} = \gamma_{go}$	,,
1533, r, 2 jos	reţin	conţin	,,
1566, r. 8	cu actomic hidrogen	cu hidrogen atomic	,,

Scanned with OKEN Scanner